

**ELEKTRISCHE TRANSPORTEIGENSCHAFTEN
REINER UND MIT CO BELEGTER KUPFERFILME**

von
Wolfgang Wohleben
aus

Königsberg / Bay.

1977 № 133



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ELEKTRISCHE TRANSPORTEIGENSCHAFTEN REINER UND MIT CO BELEGTER KUPFERFILME

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Wolfgang Wohlleben
aus
Königsberg / Bay.

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 1. 3. 1977

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. E. Schweizer
Erstberichterstatte:	Prof. Dr. G. Wedler
Zweitberichterstatte:	Prof. Dr. J. Heidberg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1974 bis Januar 1977 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie - Lehrstuhl für Physikalische Chemie II - der Universität Erlangen - Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler
danke ich für die Anregung
zu dieser Arbeit, für seine
Unterstützung bei den Experimenten und für viele aufschlußreiche Diskussionen bei der Deutung der Ergebnisse.

Mein Dank gilt auch der Studienstiftung des deutschen Volkes, die mich durch die Gewährung eines Promotionsstipendiums bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützte.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 <u>Einleitung</u>	1
2 <u>Versuchsanordnung</u>	3
2.1 Vakuumapparatur	3
2.2 Meßzelle	5
2.3 Träger	8
2.4 Meßgeräte	10
2.4.1 Druckmessung	10
2.4.2 Messung des Widerstands und der Thermokraft	10
3 <u>Versuchsdurchführung</u>	14
3.1 Erzeugung des Ultrahochvakuums	14
3.2 Aufdampfen des Films	14
3.3 Tempern des Films	15
3.4 Kohlenmonoxidzugaben	16
3.5 Messung elektrischer Größen	17
3.5.1 Messung des Widerstands	17
3.5.2 Messung der Thermospannungen zur Temperaturbestimmung	18
3.5.3 Messung der Thermospannung des Kupferfilms	18
3.6 Schichtdickenbestimmung	19
4 <u>Auswertung einer Messung und Eichung</u>	20
4.1 Auswertung einer Messung	20
4.1.1 Berechnung der Thermokraft	20
4.1.2 Ermittlung des spezifischen Widerstands	20
4.1.3 Ermittlung des Widerstandstemperatur- koeffizienten	22
4.2 Eichung	22
4.2.1 Eichen der Thermoelemente	22
4.2.2 Bestimmung der absoluten Thermokraft des Platins	23

	Seite
5	<u>Fehlerabschätzung</u> 25
6	<u>Theoretische Grundlagen</u> 26
6.1	Spezifischer Widerstand 26
6.1.1	F-S-Theorie 26
6.1.2	M-S-Theorie 28
6.1.3	Kristallitgrenzenstreuung 28
6.1.4	Einfluß des Phonon-Drag-Effekts auf den Widerstand 29
6.2	Widerstandstemperaturkoeffizient 30
6.3	Thermokraft 32
6.3.1	Definition 32
6.3.2	Ursachen der Thermokraft 32
6.3.2.1	Diffusionsthermokraft 33
6.3.2.2	Phonon-Drag-Thermokraft 36
6.3.3	Thermokraft dünner Filme 37
6.3.3.1	Anwendung der F-S-Theorie auf die Thermokraft 38
6.3.3.2	Anwendung der Nordheim-Gorter-Regel auf die Thermokraft 39
6.3.3.3	Weitere Theorien zur Auswertung der Thermokraft dünner Filme 40
6.3.4	Schichtdickenabhängigkeit der Phonon- -Drag-Thermokraft 41
7	<u>Reine Filme: Meßergebnisse und Diskussion</u> 44
7.1	Spezifischer Widerstand 44
7.1.1	Schichtdickenabhängigkeit 44
7.1.2	Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands 49
7.1.3	Temperungsabhängigkeit des spezifischen Widerstands 49
7.2	Widerstandstemperaturkoeffizient 53
7.2.1	Absoluter Widerstandstemperaturko- effizient 53

7.2.2	Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandstemperaturkoeffizienten	57
7.2.3	Temperaturabhängigkeit des WTK	66
7.2.4	Temperungsabhängigkeit des WTK	68
7.3	Thermokraft	70
7.3.1	Temperaturabhängigkeit der Thermokraft	70
7.3.2	Temperungsabhängigkeit der Thermokraft	71
7.3.3	Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft bei 273 K	77
7.3.3.1	Auswertung nach vereinfachter F-S-Theorie	77
7.3.3.2	Auswertung mit der Nordheim-Gorter-Regel	80
7.3.3.3	Auswertung mit der F-S-Theorie	85
7.3.4	Thermokraft und WTK bei 273 K	88
7.3.4.1	Auswertung nach Leonard	88
7.3.4.2	Auswertung nach Gleichung (38)	92
7.3.5	Diskussion der Meßergebnisse für U und V	97
7.3.6	Thermokraft getemperter Filme bei 77 K und 90 K	103
7.3.6.1	Berechnung der Diffusionsthermokraft bei 77 K und 90 K	103
7.3.6.2	Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit des Phonon-Drag-Effekts	106
7.3.6.3	Thermokraft und WTK bei tiefen Temperaturen	110
7.3.7	Thermokraft ungetemperter Filme bei 77 K und 90 K	110

	Seite
8	<u>Mit CO belegte Filme: Meßergebnisse und Diskussion</u> 112
8.1	Spezifischer Widerstand 112
8.1.1	Schichtdickenabhängigkeit der maxi- malen Widerstandsänderung 112
8.1.2	Charakteristische Filmgrößen nach der CO-Belegung 115
8.2	Thermokraft 117
8.2.1	Änderung der Thermokraft mit der Be- legung 117
8.2.2	Beschreibung der Thermokraftänderung aufgrund der Ergebnisse an reinen Filmen 120
8.2.3	Kritische Betrachtung der Ergebnisse der Thermokraftmessung belegter Kupfer- filme 127
9	<u>Zusammenfassung</u> 131
	Literaturverzeichnis 133

1 Einleitung

Die Untersuchung der Adsorption von Gasen auf Metallen liefert wichtige Informationen über die Primärschritte der heterogenen Katalyse. Um den Adsorptionsprozeß verstehen zu können, benötigt man genaue Kenntnisse über die Eigenschaften des Metalls und deren Änderung durch die Adsorption¹⁾. Um die Effekte, die durch Verunreinigung des Metalls und dessen Oberfläche entstehen, auszuschalten, hat es sich bewährt, das Metall im Ultrahochvakuum (UHV) auf einen geeigneten Träger aufzudampfen.

Nachdem die Eigenschaften des reinen Films untersucht worden sind, ist eine Gasbelegung möglich, an die sich eine erneute Messung der interessierenden Größen anschließt.

Die so gewonnenen Ergebnisse ermöglichen Rückschlüsse auf den Adsorptionsmechanismus.

Zu den Systemen, die in diesem Zusammenhang besonders intensiv untersucht worden sind, gehört das System Cu/CO.

Es liegen bisher Arbeiten über das Widerstandsverhalten^{2,3,4)}, den Halleffekt^{3,5)}, die lichtelektrischen Eigenschaften^{2,6-10)}, die Adsorptionswärmen¹¹⁾, den Feldeffekt¹²⁾, ferner LEED-Messungen¹⁵⁾, sowie röntgenographische^{13,14)} und infrarotspektroskopische Untersuchungen^{16,17,18)} vor.

Als weitere Meßgrößen haben sich für solche Studien die Thermokraft und der Widerstandstemperaturkoeffizient (WTK) bewährt, wie Untersuchungen der Systeme Ni/H₂ und Ni/CO¹⁹⁻²³⁾, Cu/O₂²⁴⁾ und Pd/H₂^{25,94)} gezeigt haben.

Es lag daher nahe, das System Cu/CO mit Hilfe von Thermokraft- und WTK-Messungen bei UHV-Bedingungen zu untersuchen, zumal eine frühere Arbeit des Autors⁴⁰⁾ interessante Ergebnisse erwarten ließ. Zwar sind in letzter Zeit viele Veröffentlichungen über Thermokraftmessungen reiner Cu-Filme²⁶⁻³⁹⁾ erschienen, doch sind die Ergebnisse - zum Teil aufgrund unzureichender Vakuum-

bedingungen - widersprüchlich. Eine Arbeit von Cismaru⁴¹⁾ über den Einfluß der CO-Adsorption auf die Thermokraft und den Widerstand von Kupferfilmen läßt viele Fragen offen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Thermokraft und den WTK reiner Kupferfilme unter verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Temperungszustand) zu messen und zu prüfen, mit welcher Modellvorstellung eine Deutung der Ergebnisse möglich ist. Durch die Messung des Widerstands soll an frühere Arbeiten^{2,3)} angeknüpft werden. Schließlich wird versucht, den Einfluß der CO-Belegung auf die Thermokraft zu untersuchen. Da die Belegungsmessungen am Kupfer im Vergleich zu anderen Metallen große Widerstandsänderungen^{2,3)} zeigten, wird ein ähnlicher Effekt für die Thermokraft erwartet.

2 Versuchsanordnung

Das Prinzip der Versuchsanordnung wurde bei einer früheren Arbeit⁴⁰⁾ erprobt. Die dabei gewonnenen Erfahrungen wurden benutzt, um verschiedene Verbesserungen auszuführen.

2.1 Vakuumapparatur

Das Blockdiagramm der Apparatur ist in Abbildung 1 dargestellt. Es handelt sich dabei um eine Anlage, die speziell für diese Messungen entworfen und gebaut wurde, deren Grundanordnung sich jedoch in anderen Arbeiten^{3,4,40)} schon bewährt hat.

Die Apparatur ist in Ganzglasbauweise und abgesehen vom Vorvakuumteil, ohne Hähne und Schliffverbindungen aus Duranglas 50 hergestellt.

Sie läßt sich in drei Teile gliedern:

1. Zum Vorvakuumteil gehören eine Vorpumpe VP (Drehstrom-Ölrotationspumpe von Leybold), ein Hahnsystem (symbolisiert durch H1 und H2), ein Vorvakuumkolven VV, an dem sich ein Quecksilbermanometer befindet, eine Quecksilberdiffusionspumpe P1 und ein Quecksilberglockenventil VG1.
2. Der Ultrahochvakuumteil besteht aus einem zweiten Pumpkreis, der vom Vorvakuumteil durch das Quecksilberstandventil V1 getrennt werden kann. In diesem zweiten Kreis befinden sich neben der Quecksilberdiffusionspumpe P2 ein Quecksilberglockenventil VG2, das bei Betrieb von P2 geschlossen ist, um zu verhindern, daß im Kreis gepumpt wird, ein McLeod-Manometer McL und zwei Standventile V2 und V3.
3. Der Meßteil ist über zwei Kühlfallen F1 und F2 mit der Apparatur verbunden. Vier Kugelschliffventile VK1 - VK4 erlauben es, das Ionisationsmanometer IM, den Ampullenrechen AR, die Meßzelle MZ und die Vakuumapparatur beliebig miteinander zu verbinden, je nachdem wie es die Vakuumherstellung bzw. die verschiedenen Meßschritte erfordern. Am Ampullenrechen AR befinden sich 15 CO-Ampullen.

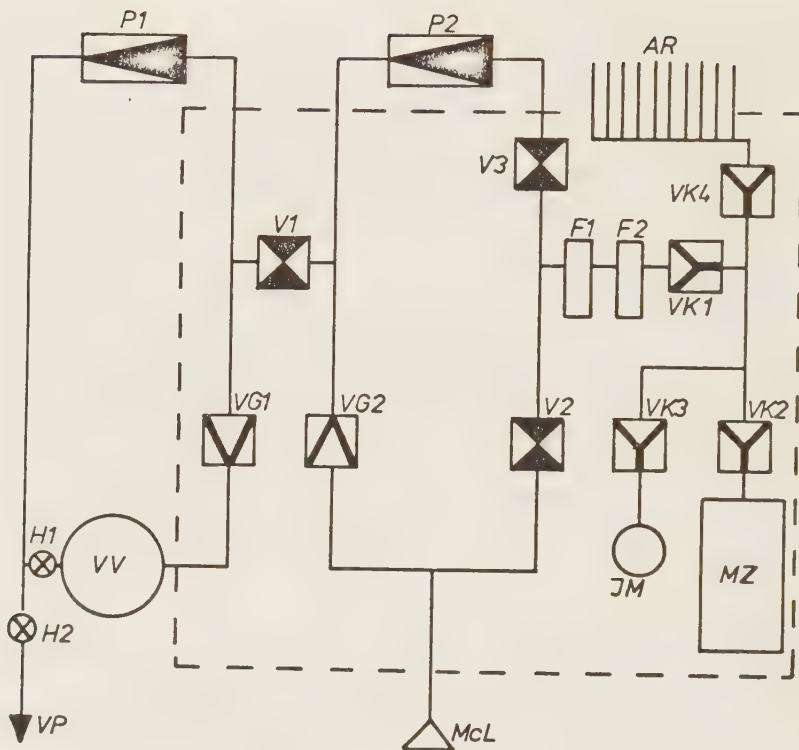


Abb. 1 Blockdiagramm der UHV-Apparatur

- VP Vorpumpe
- H Schliffhahn
- VV Vorvakuumkolben
- P Quecksilberdiffusionspumpe
- VG Quecksilberglockenventil
- V Quecksilberstandventil
- F Kühlfalle
- McL McLeod-Manometer
- VK Kugelschliffventil
- AR Rechen mit CO-Ampullen
- IM Ionisationsmanometerröhre
- MZ Meßzelle

Ein Heizkasten (in Abbildung 1 gestrichelt) ermöglicht ein Ausheizen bis auf 775 K. Daher sind die Glockenventile wassergekühlt und können im Gegensatz zu den Schliffventilen im heißen Zustand nicht bedient werden.

2.2 Meßzelle

Eine Darstellung der Meßzelle findet sich in den Abbildungen 2 und 3. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Unterteil gegenüber dem in Abb. 2 gezeichneten Teil um ca. 90° gedreht ist.

Die ebenfalls aus Duranglas 50 gefertigte Zelle ist etwa 400 mm lang und besitzt einen Durchmesser von 70 mm. Über ein 20-mm-Rohr A ist die Zelle mit der Apparatur verbunden. Sie wird durch zwei mit Asbestband ausgelegte Messinghalbringe M gehalten, die über ein Metallrohr am Gestell der Apparatur fixiert sind.

In einem 200 mm langen Glasrohr G befindet sich ein frei beweglicher Glasstab mit Eisenkern; an ihm hängt an zwei Platindrähten die Blende B. Mit Hilfe eines Magneten kann man den Eisenkern und damit die Blende bewegen, so daß diese zwischen den Träger und die Wendel W gesenkt werden kann.

Am Zellunterteil ist ein Rohr ($\varnothing$ 30 mm) mit einer Länge von etwa 75 mm angeschmolzen, auf dem am Ende nochmals ein 100 mm langes Rohr ($\varnothing$ 30 mm) senkrecht steht. In diesem führen durch einen Quetschfuß zwei beglaste Wolframstifte nach unten, an die eine Wolframwendel W ($\varnothing$ 0,3 mm) mit vier Windungen gepunktet ist.

Spektralreines Kupfer der Firma Johnson Matthey Metals Limited wird von einer aus Kupferdraht gebildeten Kugel Cu durch Heizen der Wendel W zum Verdampfen gebracht.

In die Zelle führen zwei 12 mm-Rohre N1 und N2, die am unteren Ende um 90° gebogen sind. Auf die Rohrenden ist der Träger (siehe 2.3) geschmolzen, so daß die Stirnseite des Trägers der Kupferkugel gegenüberliegt. Durch Füllen der Rohre mit Flüssig-

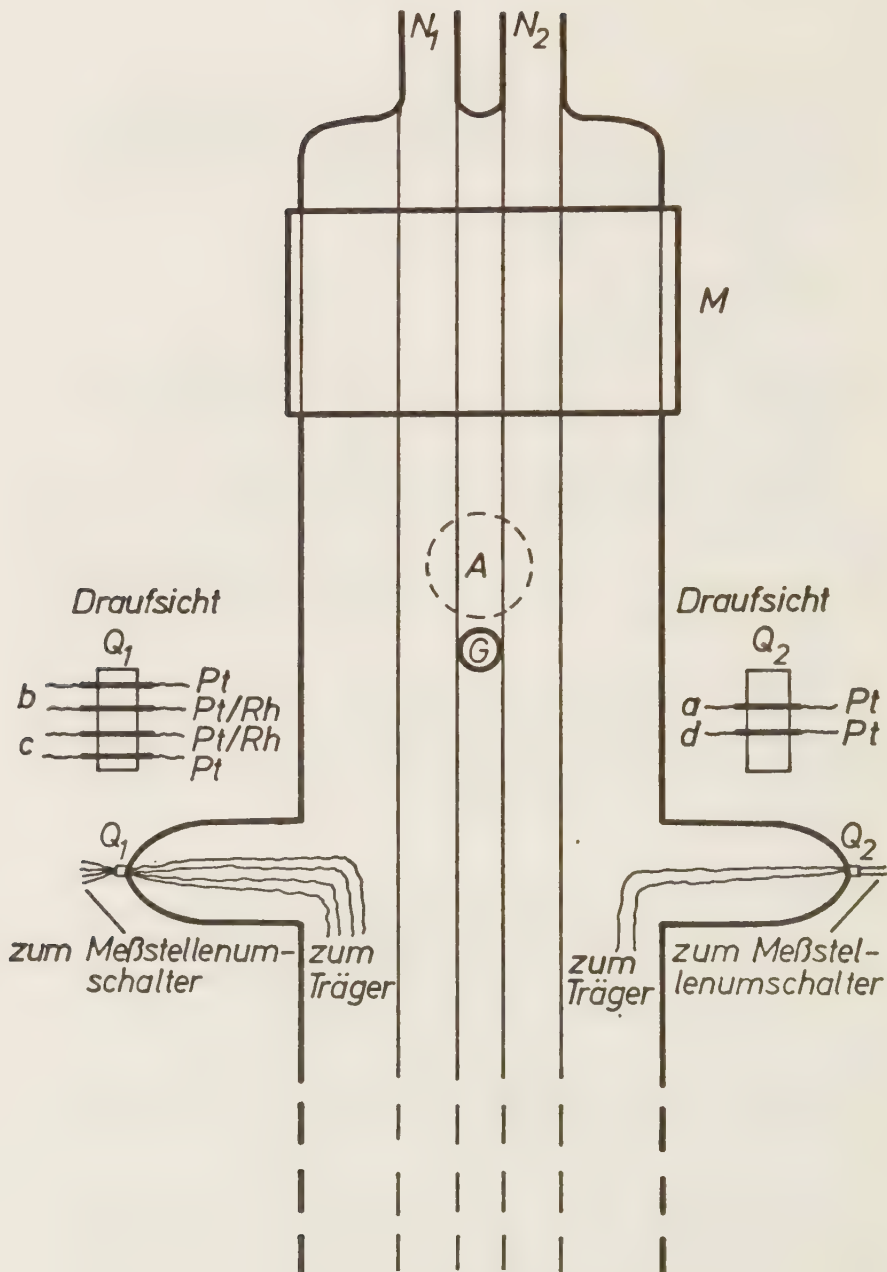
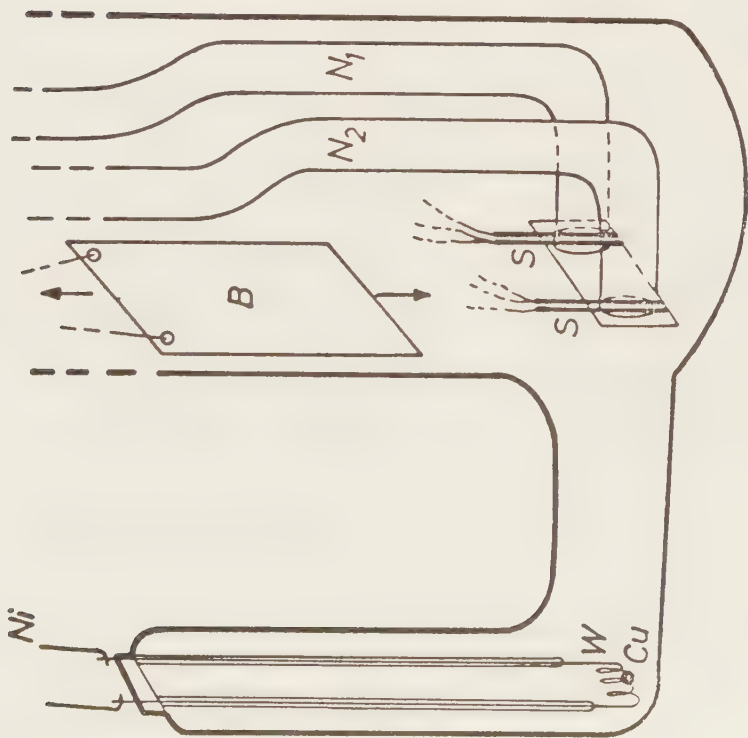


Abb. 2 Oberteil der Meßzelle (Vorderansicht)



- Ni Nickeldraht zum Konstanter
 W Wolframwendel
 Cu Kupferkugel
 S Wolframstifte mit angepunkteten
 Pt- und Pt/Rh-Drähten
 B bewegliche Glasblende
 N Zuleitungsrohre für Badflüssig-
 keiten

Abb. 3 Unterteil der Meßzelle (Seitenansicht)

keiten definierter Temperatur kann am Träger die gewünschte Temperatur eingestellt werden.

Die vom Träger zu den seitlichen Wolframeinschmelzungen Q1 und Q2 laufenden Platin- und Platin+10%-Rhodium-Drähte sind mit Glasröhrchen umgeben, einmal um bei Berührung elektrischen Kontakt auszuschließen, zum anderen, um sie mechanisch so fixieren zu können, daß Erschütterungen keine Schwingungen und damit keine Induktionsspannungen erzeugen.

Nach jeder Messung wird die Zelle unterhalb der Wolframeinschmelzungen abgesprengt, um den Kupferfilm vom Träger ablösen und um das Zellenunterteil von Kupfer reinigen zu können, welches auf die Zellwandungen gedampft worden ist.

2.3 Träger

Der Träger (Abbildung 4) besteht aus 5 mm dickem Wolframeinschmelzglas mit den Maßen 40 mm x 15 mm. In das Glas sind vier Wolframstifte ($\varnothing$ 1 mm) eingeschmolzen. Sie sind bei der Herstellung der optisch planen Stirnfläche mit angeschliffen worden, so daß ein guter elektrischer Kontakt mit dem aufgedampften Film gewährleistet wird. An die Wolframstifte sind die Zuleitungsdrähte aus Platin bzw. Platin+10%Rhodium gepunktet. Die Platindrähte an den äußeren Stiften a, d dienen der Stromversorgung, die an den inneren Stiften b, c werden zum Spannungsabgriff verwendet. Zusammen mit den Pt+10%Rh-Drähten bilden die inneren Pt-Drähte außerdem jeweils ein Thermopaar zur Temperaturmessung auf den beiden Trägerhälften.

An der Rückseite des Trägers befinden sich die beiden Zuleitungsrohre, die der Halterung und der Temperierung (bei gefüllten Rohren) dienen.

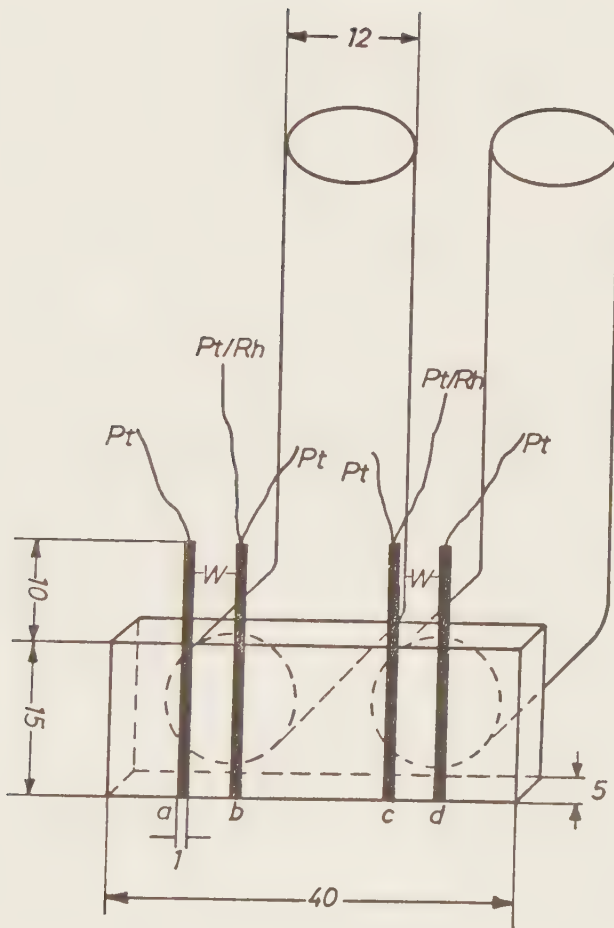


Abb. 4 Träger (Maßstab 2:1)

2.4 Meßgeräte

2.4.1 Druckmessung

Wenn der Druck schlechter als $1 \cdot 10^{-2}$ Pa oder wenn noch keine Kühlfalle mit flüssiger Luft eingekühlt ist, erfolgt die Druckmessung mit dem McLeod-Manometer. Ansonsten wird das Ionisationsmanometer IM50, Typ Ionivac, der Firma Leybold-Heraeus benutzt.

2.4.2 Messung des Widerstands und der Thermokraft

In Abbildung 5 ist die Schaltung der Meßelektronik wiedergegeben.

Die Zuleitungen vom Träger zu den Quetschfüßen und von dort zum Meßstellenumschalter M (thermokräftfreier Nanovolt-Meßstellenumschalter, Typ 6601, Fa. Burster, Gernsbach) sind aus Platin bzw. Platin+10%Rhodium. Als Bezugspunkt für die Messungen der Thermospannungen dient ein Eis/Wasser-Bad BS. Die Wolframdurchführungen der Quetschfüße sind möglichst kurz und haben einen Durchmesser von 1,5 mm, so daß die Temperatur der Kontaktstellen innerhalb und außerhalb der Zelle gleich ist. Außerdem befinden sich die außen gelegenen Kontakte in exakt gleicher Höhe in einem Temperaturbad, damit die äußere Temperatur konstant und überall gleich gehalten wird. All dies dient der Ausschaltung von zusätzlichen, ungewollten Thermospannungen.

Um Induktionsspannungen kleinstmöglich zu halten, sind die Drähte weitgehend geradlinig verlegt, mechanisch fixiert und z. T. von einem geerdeten Kupferrohr umgeben. Die Kabel zu und zwischen den Meßgeräten sind ebenfalls mechanisch fixiert und abgeschirmt.

Diese Maßnahmen, die die Störspannungen stark reduzieren, werden durch die Möglichkeit ergänzt, alle zu messenden Spannungen mittels des Meßstellenumschalters umzupolen, wobei auch der Probenstrom umgepolt wird. Eventuelle Asymmetrien werden so erkannt und können eliminiert werden.

Als Stromquelle bei der Widerstandsmessung nach der 4-Sonden-Methode dient ein Hochkonstant-Speisegerät (Digistant, Fa. Burster, Bereich 1 μA bis 100 mA in Dekaden).

Während man mit dem Meßstellenumschalter M durch die Schalterstellungen "2"- "5" die verschiedenen interessierenden Spannungen auswählt, gestattet der Umschalter UB11 der Fa. Otto Wolff, Berlin, die Wahl des Spannungsmeßgeräts.

Zu abschätzenden Messungen wird ein Transistor-Millivoltmeter (Typ Knick, Elektrische Meßgeräte, Berlin) verwendet, dessen Meßgenauigkeit auf 1 μV begrenzt ist.

Für exakte Spannungsmessungen wird ein Kompensator (Präzisionskompensator nach Diesselhorst, Typ 2334, Firma Burster) zusammen mit einem Speise- und Abgleichgerät (Firma Burster, Typ 9213) und einem Lichtmarken-Galvanometer "Verispot" mit Nanovoltverstärker "Amplispot" (Fabrikat Sefram, Firma Burster) benutzt. Diese Anordnung erlaubt Spannungsmessungen von $1 \cdot 10^{-2}$ μV .

Als weiteres Meßgerät findet ein Digitalvoltmeter (Precision Digital Meter, Typ 2501, Yokogawa Electric Works, Ltd.) Verwendung, dessen empfindliche Einstellung eine Exaktheit von $\pm 1 \cdot 10^{-1}$ μV garantiert.

Dieses Gerät hat einen Eingangswiderstand größer als 1000 M Ω , so daß die Stromlosigkeitsbedingung für Thermospannungsmessungen bei Thermospannungen von maximal 10 μV gut erfüllt ist. Der Meßstrom ist dann kleiner als 10^{-14} A.

Bei Beschreibung des Meßvorgangs (3.5.3) und der Auswertung (4.1.1) wird deutlich, wie wichtig eine große Zahl an Meßpunkten und wie langwierig deren Ermittlung ist. Die kurze Meßzeit des Digitalvoltmeters (ca. 20 sec gegenüber 2 min mit dem Kompensator) durch die einfache Handhabung ermöglicht auch Messungen bei nicht absoluter Stabilität der Meßgrößen. Deshalb dürfen die Einzelmeßwerte eine Drift besitzen, die um den Faktor 6 größer ist als bei Messungen mit dem Kompensator, und dennoch be-

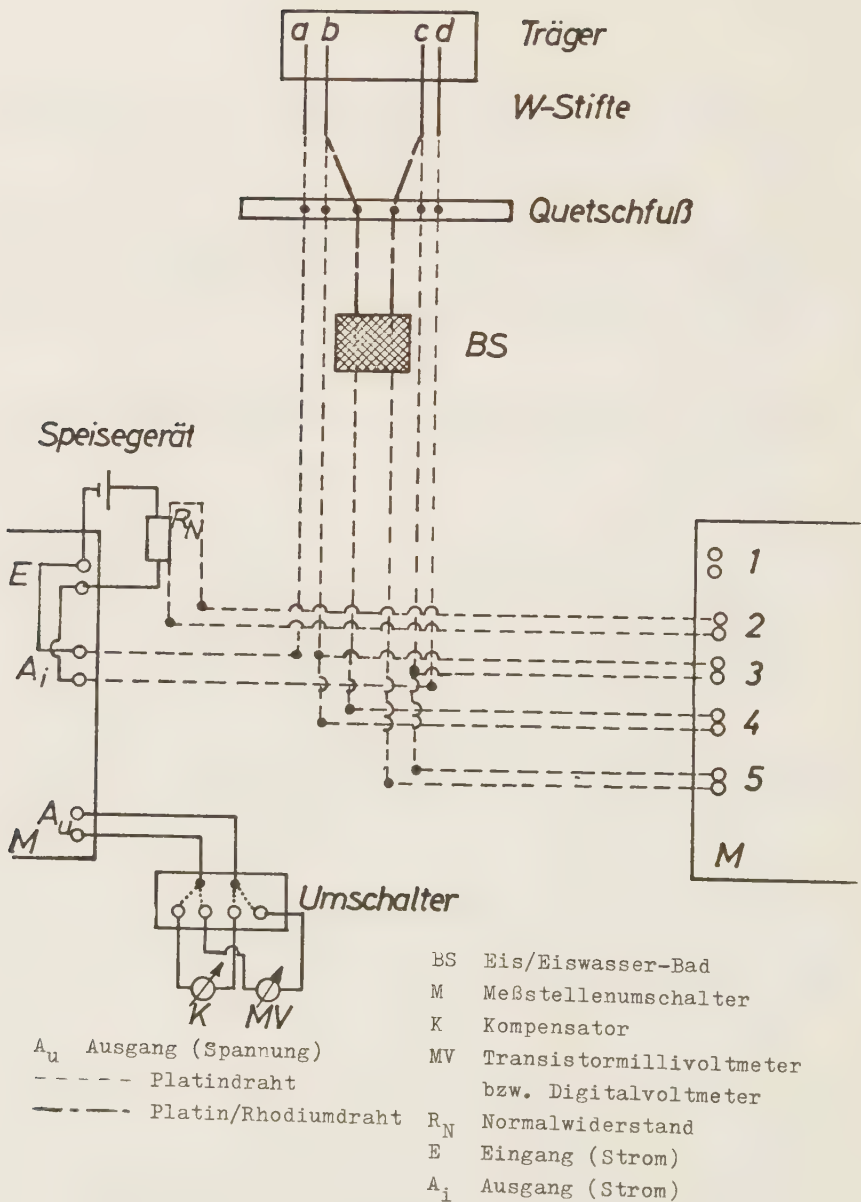


Abb. 5 Schaltung der Meßelektromik

sitzen sie immer noch dieselbe Genauigkeit wie die mit dem Kompensator gewonnenen. So läßt sich der zeitliche Abstand der Einzelmessungen etwa halbieren, was eine höhere Zahl an Meßpunkten und damit eine größere Genauigkeit der Ergebnisse zur Folge hat.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Erzeugung des Ultrahochvakuaums

Eine ausführliche Beschreibung der Vakuumherstellung mit Hilfe von Glasapparaturen findet sich in vielen Arbeiten^{z.B. 40, 42, 43} ; deswegen wird hier nur noch einmal das Wesentlichste zusammengefaßt und auf Besonderheiten hingewiesen.

Mit der Vorpumpe und den beiden Diffusionspumpen wird ein Druck von etwa 10^{-4} Pa erreicht. Danach heizt man die Apparatur mehrere Stunden bei 775 K aus, wobei die Kühlfalle F1 eingekühlt ist, um zu verhindern, daß Quecksilberdämpfe in den Meßteil gelangen und das Kupfer amalgamieren. Um einen konstanten Flüssigkeitspegel im Dewargefäß über mehr als 24 Stunden bedienungsfrei zu halten, wurde eine automatische Nachfülleinrichtung installiert. Nach etwa 30-stündigen Ausheizen und anschließendem Einkühlen erreicht man einen Druck von $3 \cdot 10^{-8}$ Pa.

3.2 Aufdampfen des Films

Die Wolframwendel wird durch ein einmaliges Heizen bis zum leichten Abdampfen gereinigt; sie wird immer wieder verwendet, es reicht dann ein kurzfristiges starkes Aufheizen, um sie zu säubern. Das Kupfer wird als Drahtbügel in die Wolframwendel gehängt, im UHV so stark erhitzt, daß es zu einer Kugel koaguliert. Danach wird ein Vorfilm abgedampft und verworfen. Von der so gereinigten Kupferkugel wird der Meßfilm abgedampft.

Vor einer Messung wird die Kugel auf einer Temperatur gehalten, bei der Cu gerade noch nicht in die Gasphase übergeht. Eventuell doch verdampfendes Kupfer kondensiert auf der Blende B. Dadurch tritt beim Aufdampfen des Meßfilms kein merklicher Druckstoß auf.

Bei einer Aufdampftemperatur von 90 K wird zuerst die gesamte Zelle von einem 25l-Dewar mit flüssiger Luft umgeben, so daß

sich kondensierendes Restgas an den Zellwandungen, nicht aber auf dem auf Zimmertemperatur befindlichen Träger niederschlägt. Erst nachdem sich der neue Gleichgewichtsdruck eingestellt hat, wird der Träger mit flüssigem Sauerstoff auf 90 K gekühlt. Dies hat den Vorteil, daß der Träger nicht schon eine Vorbelegung besitzt, wie sie bei den sonst üblichen Verfahren angenommen werden muß.

Liegt die Aufdampftemperatur bei 295 K, kühlt man nur das Zellenunterteil ein und spült die Rohre N1 und N2 mit Preßluft. Dadurch erreicht man wiederum ein Einfrieren von Restgas an den Zellwandungen bei gleichzeitig konstanter Aufdampftemperatur von 295 K am Träger.

Die hierbei erzielten Aufdampfdrucke liegen für 90 K bei $4-6,5 \cdot 10^{-8}$ Pa, bei 295 K bei $8-12 \cdot 10^{-8}$ Pa.

Die Aufdampfgeschwindigkeit wird auf einen Wert zwischen 10 und 20 $\text{\AA}/\text{min}$ eingestellt, da sich gezeigt hat, daß die so hergestellten Filme die geringsten Störungen aufweisen³⁾.

Während des Aufdampfens wird der Spannungsabfall am Träger mit dem Digitalvoltmeter verfolgt, um den Aufdampfvorgang steuern zu können.

3.3 Tempern des Films

Nach dem Aufdampfen wird der Film so lange bei der Aufdampftemperatur belassen, bis sich keine Widerstandsänderung mehr feststellen läßt (kleiner als 1 o/oo in 10 min). Dieser Vorgang dauert ca. 1 bis 3 Stunden.

Die Temperung bei 295 K der bei tiefer Temperatur aufgedampften Filme verursacht einen kurzzeitigen Druckstoß von maximal $4 \cdot 10^{-6}$ Pa durch die Desorption der eingefrorenen Gase (Argon, Stickstoff) von den Glaswandungen⁴⁴⁾.

Die nächste Temperung auf 320 bis 325 K erzeugt einen geringeren

Druckstoß (im 10^{-7} -Pascal-Bereich). Diese Temperungstemperatur wurde gewählt, da die dünnen Filme hier gerade noch keine merklichen Koagulationserscheinungen zeigen.

Nach der Temperung stellt sich je nach Meßtemperatur ein Gleichgewichtsdruck von $4-9,5 \cdot 10^{-8}$ Pa ein.

Die Temperung dauert bei Zimmertemperatur 3 h, bei 325 K ca. 1 h und wird mit einem Kontaktthermometer gesteuert.

3.4 Kohlenmonoxidzugaben

Das Kohlenmonoxid wird aus Ampullen, die an einem anderen UHV-Pumpstand abgefüllt wurden, zugegeben. Eine direkte Belegungsbestimmung ist mit der in dieser Arbeit geschilderten Versuchsanordnung nicht möglich. Es ist zwar die zugegebene Gasmenge aus Ampullendruck und -volumen bestimmbar, nicht aber die belegte Oberfläche. Je nach Lage der Wendel und Blende entsteht bei jeder Messung im Zellenunterteil an den Glaswandungen ein Kupferfilm verschiedener Oberfläche, die je nach Messung zwischen 10 und 20 mal größer als die Trägerfläche ist. Da nach jeder Messung der Steher mit der Wendel und das Zellunterteil abgesprengt und neu verschmolzen werden, ist eine exakt reproduzierbare Anordnung unmöglich. Außerdem wird vom Glas bei 77 K bzw. 90 K CO adsorbiert⁴⁵⁾. Daher ist die Belegungsmessung nur indirekt über die Widerstandsmessung möglich. Eine Umrechnung erfolgt mit Hilfe früherer Ergebnisse²⁾. Die ungünstigen Oberflächenverhältnisse schließen eine schrittweise Belegung in vielen Stufen aus, da sich, wie der Widerstandsverlauf zeigt, das Gleichgewicht zwischen CO und Trägeroberfläche oftmals erst nach 2 - 3 Stunden einstellt.

Daher wurden die Messungen an belegten Filmen mit einer mittleren und mit Vollbelegung durchgeführt.

Die Zugabe und Messung erfolgen immer bei 77 K, da bei 273 K CO zum größten Teil wieder desorbiert²⁾. Um die Messungen ver-

gleichen zu können, wird die Belegungsmessung stets nach der Temperung bei 320 K vorgenommen.

3.5 Messung elektrischer Größen

3.5.1 Messung des Widerstands

Zur Widerstandsmessung werden beide Rohre N1 und N2 mit derselben Badflüssigkeit gefüllt, für die Messung bei 77 K mit flüssigem Stickstoff, bei 90 K mit flüssigem Sauerstoff, bei 273 K mit Eiswasser, bei 285 K mit Wasser.

Das Speisegerät wird so eingestellt, daß der durch den Film fließende Strom I einen Spannungsabfall U_I in der Größenordnung von 5 mV erzeugt, so daß Änderungen bis zu 1/50 o/oo zu erkennen sind. Die Spannung wird in Position "3" des Meßstellenumschalters an das Meßgerät angelegt (s. Abb. 5). Normalerweise gelingt es nicht, die Temperatur auf beiden Trägerhälften exakt gleich einzustellen, so daß zwischen den beiden Platin-Kupfer-Kontakten eine Temperaturdifferenz und somit eine Thermospannung U_T auftritt. In Position "3" mißt man also $U_I + U_T$. Durch Umpolen (Position "3'") wird die Strom- und Meßrichtung geändert, d.h. das Meßgerät zeigt nun $U_I - U_T$ an. Hieraus ist U_I zu berechnen.

Die Strommessung erfolgt in Schalterstellung "2". Es wird der an einem Normalwiderstand R_N (Hersteller: Otto Wolff, Berlin) geeigneter Größe (0,1 Ω ; 1 Ω ; 10 Ω ; 100 Ω) durch den Strom I erzeugte Spannungsabfall ermittelt. Hierbei zeigt sich, daß die Stromkonstanz sehr hoch ist. Die gemessenen Abweichungen liegen unter 1 o/oo und dürften von der Temperaturabhängigkeit des Normalwiderstands bestimmt werden. Daher ist die Strommessung nur als Kontrollmessung nötig, die stündlich wiederholt wird.

Der Filmwiderstand läßt sich nun sofort als

$$R = \frac{U_I}{I} \quad (1)$$

angeben.

3.5.2 Messung der Thermospannungen zur Temperaturbestimmung

Sowohl bei der Widerstandsmessung als auch bei der Messung der Thermospannung des Kupferfilms wird die Temperatur auf beiden Seiten des Trägers bestimmt. In Stellung "4" wird die Temperatur am Stift b in Position "5" am Stift c gemessen. Wiederum ist durch Umpolen die Möglichkeit gegeben, Störspannungen teilweise auszuschalten.

Bei Widerstandsmessungen wird die Durchschnittstemperatur dem Widerstandswert zugeordnet. Die Temperaturdifferenz verwendet man zur Thermokraftberechnung.

3.5.3 Messung der Thermospannung des Kupferfilms

Die Thermospannung U_T des Films wird in Position "3" des Meßstellenumschalters gemessen, dabei ist das Speisegerät nicht in Betrieb. Entsprechend liefert "3" $-U_T$. Eine Kontrollmöglichkeit liefern die Werte der Widerstandsmessung (3.5.1), aus denen sich U_T ebenfalls berechnen läßt.

Den zur Messung nötigen Temperaturgradienten erhält man durch verschiedene Badflüssigkeiten. Dabei kommen folgende Bäder zur Verwendung:

77 K: fl. N_2 ; bzw. fl. N_2 /fl. Luft
90 K: fl. O_2 ; bzw. fl. O_2 /fl. Luft
273 K: Eis/Eiswasser; Wasser

Um wirklich differentielle Thermokräfte zu messen, wird die Temperaturdifferenz kleiner als 2 K gehalten. Es werden im Intervall von $\Delta T = + 2$ K bis $- 2$ K etwa 8 - 10 Spannungsmessungen vorgenommen, wobei nach jeder Temperatureinstellung 15 - 20 min bis zu der nötigen Stabilisierung des Gradienten vergehen.

Eine absolute Stabilisierung ist selbst in Form eines Fließgleich-

gewichts nicht zu erzielen, wie auch anderen Autoren feststellen^{19,30)}.

3.6 Schichtdickenbestimmung

Nach Beendigung einer Meßreihe wird der Film mit 1,65 n Salpetersäure (p.a.) abgelöst. Die Kupfermenge wird dann mit Hilfe einer Analysenmethode von Fischer und Leopoldi zur Bestimmung von Schwermetallen mit Dithizon ermittelt⁴⁶⁻⁴⁸⁾. Sie beruht auf der Bildung eines farbigen Komplexsalzes aus Cu^{2+} -Ionen und Dithizon. Der erhaltene Mischfarbenextrakt wird gegen eine reine Dithizonlösung photometriert (mit Beckmann-Spectrophotometer, Modell 24).

Die bestimmte Kupfermenge m , die Trägerfläche F und das spezifische Gewicht ρ_{Cu} des kompakten Materials liefern die Filmdicke d

$$d = \frac{m}{\rho_{\text{Cu}} \cdot F} \quad . \quad (2)$$

4 Auswertung einer Messung und Eichung

4.1 Auswertung einer Messung

4.1.1 Berechnung der Thermokraft

Die Thermokraft ergibt sich aus dem Quotienten von Thermospannung und Temperaturdifferenz

$$S = \frac{U_T}{\Delta T} \quad (3)$$

bzw. die differentielle Thermokraft

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{U_T}{\Delta T} \quad (4)$$

Da erfahrungsgemäß auch bei optimaler Versuchsanordnung nicht U_T , sondern die Summe aus U_T und einer konstanten Störspannung gemessen wird⁴⁹⁾, ermittelt man die Thermokraft durch die Berechnung der Steigung der Geraden, die sich bei einer Auftragung $U_T = f(\Delta T)$ ergibt. Durch sämtliche Meßpunkte wird nach der Methode der kleinsten Quadrate⁵⁰⁾ die wahrscheinlichste Gerade gelegt und deren Steigung ermittelt⁵¹⁾. In Abbildung 6 ist eine Berechnung illustriert, die eingezeichnete Gerade stellt die nach obiger Methode wahrscheinlichste Kurve dar. Man erkennt deutlich, daß die Kurve nicht durch den Koordinatenursprung verläuft, eine einfache Division von Thermospannung durch Temperaturdifferenz also falsche Resultate liefern würde.

4.1.2 Ermittlung des spezifischen Widerstands

Aus der Filmdicke d (siehe 3.6), dem Widerstand R (3.5.1) und der Trägergeometrie (Abstand zwischen den Stiften b und c : l ; Trägerbreite: b) ergibt sich der spezifische Widerstand zu

$$\rho = R \cdot d \cdot \frac{b}{l} \quad (5)$$

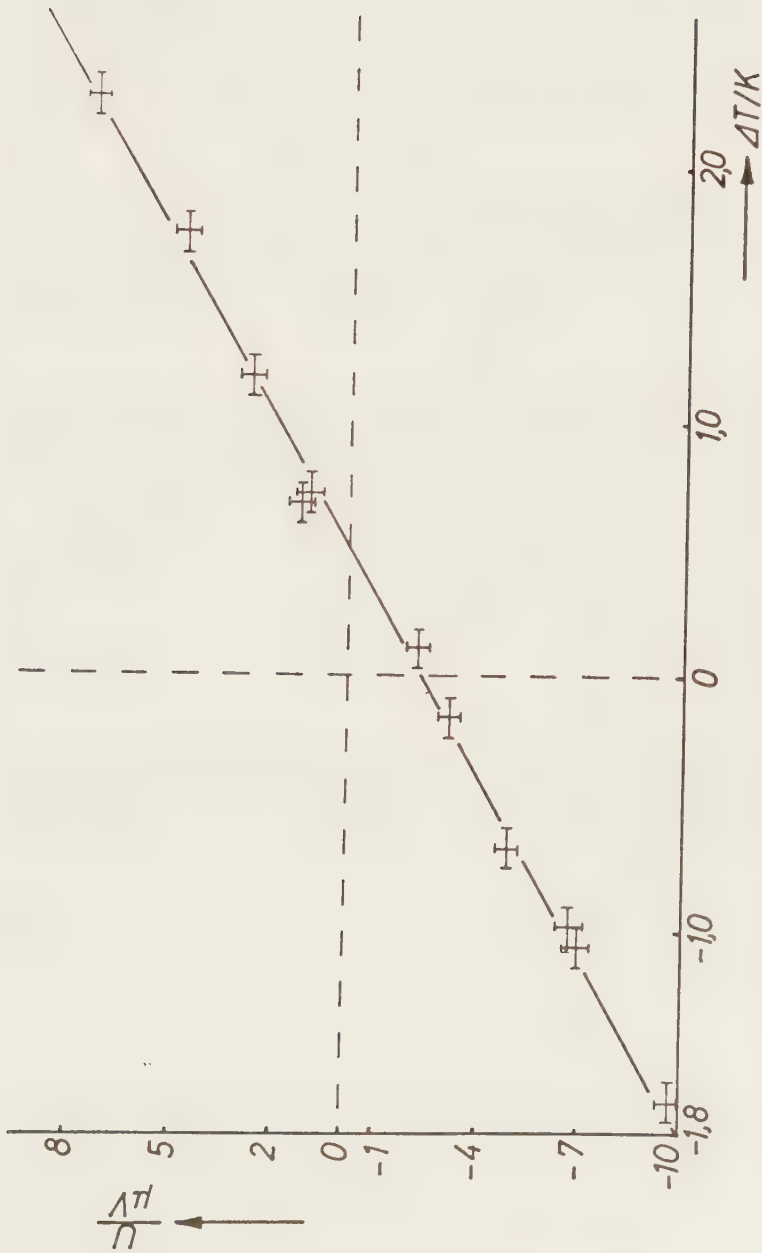


Abb. 6 Thermospannung als Funktion der Temperaturdifferenz ($T_A = 295K$, $T_T = 320K$, $T_M = 90K$, $d = 700\text{\AA}$)

4.1.3 Ermittlung des Widerstandstemperaturkoeffizienten (WTK)

Als Widerstandstemperaturkoeffizient α bezeichnet man folgende Größe:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (6)$$

Außerdem ist noch ein absoluter WTK β definiert:

$$\beta = \frac{d\rho}{dT} \quad (7)$$

Beide Größen werden einmal bei tiefer Temperatur aus den Widerstandswerten bei 77 K und 90 K und zum anderen bei höherer Temperatur aus den Ergebnissen bei 273 K und 285 K ermittelt. Zusätzlich werden in dieser Arbeit ein α' und β' aus den Meßwerten von 77 K und 273 K errechnet.

4.2 Eichung

4.2.1 Eichen der Thermoelemente

Vor Beginn der Messungen müssen die Thermoelemente geeicht werden. Dazu wird das Zellenunterteil abgesprengt und der Träger in verschiedene Badflüssigkeiten getaucht:

77 K	fl. N ₂
90 K	fl. O ₂
82 K	fl. Luft in verschiedener N ₂ /O ₂ Zusammensetzung
85 K	
273 K	Eis/Eiswasser
276 K	Wasser
280 K	
285 K	
290 K	

Die Kontrolle der Badtemperatur erfolgt mit einem geeichten Widerstandsthermometer (Firma Heraeus) und mit einem Eisen/Konstantan-Thermoelement, das eine wesentlich größere Thermospannung liefert als die Pt/Pt+10%Rh-Elemente.

Es zeigt sich, daß in den beiden interessierenden Temperaturbereichen die Thermokraft der verwendeten Thermopaare in guter Näherung konstant ist.

Die Thermokräfte beider Elemente betragen bei:

	Stift b	Stift c
77 K/ 90 K	$S_{\text{Pt/Pt+10\%Rh}}: 3,17 \mu\text{VK}^{-1}$	$3,07 \mu\text{VK}^{-1}$
273 K/290 K	$S_{\text{Pt/Pt+10\%Rh}}: -5,37 \mu\text{VK}^{-1}$	$-5,40 \mu\text{VK}^{-1}$

Der Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Werten^{19,52,53)} zeigt bei hoher Temperatur gute, bei tiefer befriedigende Übereinstimmung. Da kleinste Verunreinigungen des Platins große Änderungen der Thermokraft hervorrufen können⁴⁹⁾, sind Abweichungen erklärlich.

Weil die beiden Thermoelemente bei gleicher Temperatur etwas verschiedene Thermospannungen liefern und zudem verschiedene Thermokräfte besitzen, ist es nötig, erst die beiden Temperaturen zu bestimmen und dann deren Differenz zu ermitteln. Die in der Literatur^{19,33)} übliche Differenzbildung der Thermospannungen und die daraus folgende direkte Temperaturdifferenzermittlung ist bei den kleinen Temperaturdifferenzen mit zu großen Fehlern behaftet.

4.2.2 Bestimmung der absoluten Thermokraft des Platins

Zur Ermittlung der absoluten Thermokraft des Kupferfilms benötigt man die absolute Thermokraft des Plantindrahts. Wegen der großen Abweichungen, die durch Verunreinigungen auftreten können, erscheint eine Überprüfung der Thermokraft des Platins gegen die von Blei, die sehr genau bekannt ist⁵⁴⁾, ratsam. Hierbei ergibt

sich:

$$S_{\text{Pt abs}}(77) = 5,53 \mu\text{VK}^{-1}$$

$$S_{\text{Pt abs}}(273) = -4,55 \mu\text{VK}^{-1}$$

Außerdem wurde die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft in den Bereichen zwischen 77 K und 90 K und zwischen 273 K und 290 K ermittelt, um $S_{\text{Pt abs}}$ im gesamten Meßbereich zu kennen. Dabei erhält man:

$$77 \text{ K/ } 90 \text{ K: } \frac{\Delta S}{\Delta T} = \frac{-0,055 \mu\text{VK}^{-1}}{\text{K}}$$

$$273 \text{ K/ } 290 \text{ K: } \frac{\Delta S}{\Delta T} = \frac{-0,035 \mu\text{VK}^{-1}}{\text{K}}$$

All diese Werte sind innerhalb der Meßgenauigkeit mit den bekannten Werten identisch^{19,52,55)}.

5 Fehlerabschätzung

Eine ausführliche Zusammenstellung aller Fehlerquellen und eine Abschätzung deren Größe findet sich in einer früheren Arbeit⁴⁰⁾.

Hier soll unter Berücksichtigung der verbesserten Versuchsanordnung ein Überblick über die Genauigkeit sämtlicher Größen gegeben werden.

Die größte Ungenauigkeit liegt in der Mengenbestimmung des Kupfers, die in die Schichtdickenbestimmung und in die Berechnung von ρ und β eingeht.

Außerdem muß man beachten, daß die Thermokraftberechnung auf der Messung kleiner Spannungen mit jeweils relativ großem Fehler basiert. Allerdings wird durch die Berechnung der Thermokraft aus 8 - 10 Werten der endgültige Fehler wieder stark reduziert (s. Fehlerbalken in Abbildung 6).

Daraus ergibt sich dann zusammen mit allen anderen Ungenauigkeiten:

d und α weichen bis zu 10 % vom wahren Absolutbetrag ab
 ρ und β weichen bis zu 15 % vom wahren Absolutbetrag ab
 S weicht bis zu $0,15 \mu\text{VK}^{-1}$ vom wahren Absolutbetrag ab
 T weicht bis zu $0,2 \text{ K}$ vom wahren Absolutbetrag ab
 ΔT weicht bis zu $0,08 \text{ K}$ vom wahren Absolutbetrag ab.

Dabei ist zu beachten, daß ca. $1/3$ des Fehlers stets gleich ist (z. B. Eichfehler), so daß im Vergleich der Größen untereinander geringere Abweichungen anzunehmen sind.

6 Theoretische Grundlagen

Während beim kompakten Material die Elektronenstreuung an den Begrenzungsflächen vernachlässigt werden kann, muß bei einer Betrachtung der elektrischen Größen dünner Filme dieser zusätzliche Streumechanismus berücksichtigt werden, sobald die Filmabmessungen mit denen der mittleren freien Weglänge l_0 der Elektronen im kompakten Material vergleichbar sind (für Zimmertemperatur liegen die l_0 -Werte in der Literatur^{71,87)} zwischen 380 Å und 420 Å).

Da in dieser Arbeit Cu-Filme zwischen 90 Å und 1400 Å im Temperaturbereich zwischen 77 K und 320 K untersucht werden, spielt der sogenannte "quantum size effect" keine Rolle⁵⁶⁾. Die Diskussion kann sich deshalb auf die verschiedenen Interpretationen des Weglängeneffekts (size effect) beschränken.

6.1 Spezifischer Widerstand

Um den Einfluß des Weglängeneffekts auf den spezifischen Widerstand zu deuten, wurden in der Literatur verschiedene Theorien entwickelt. Die bekanntesten sind:

die Fuchs-Sondheimer-Theorie^{57,58)} (F-S-Theorie)

die Mayadas-Shatzkes-Theorie⁵⁹⁾ (M-S-Theorie)

und die Theorie der Kristallitgrenzenstreuung nach Wißmann^{60,61)}.

Weitere Modelle, die einige Annahmen der oben genannten Theorien variieren, wurden von Brändli und Cotti⁶²⁾, Soffer und Ziman^{63,64)}, Cottey⁶⁵⁾ u.a. entworfen; eine kurze Zusammenfassung dieser Arbeiten findet man in der Literatur^{4,88)}.

6.1.1 F-S-Theorie

Die F-S-Theorie arbeitet mit folgenden Voraussetzungen:

- a) Isotrope Streuung, wobei eine teilweise diffuse Streuung an den Grenzflächen stattfindet.
- b) Die Fehlordnung des Films ist schichtdickenunabhängig.

- c) Die Begrenzungsflächen sind planparallel.
 d) Das Modell des freien Elektronengases ist näherungsweise gültig.

Daraus berechnet sich der spezifische Widerstand ρ aus der Boltzmann'schen Transportgleichung zu:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 1 - \frac{3}{2} \cdot x \cdot (1 - p) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{s^3} - \frac{x^2}{s^5} \right) \cdot \frac{1 - e^{-s}}{1 - p \cdot e^{-s}} ds \quad (8)$$

wobei:

$$x = \frac{d}{l_0}$$

- ρ_0 : spezifischer Widerstand des kompakten Materials mit gleicher Stöstellendichte wie der Film
 l_0 : mittlere freie Weglänge der Elektronen in entsprechendem Material
 d : Schichtdicke
 p : Anteil der spiegelnd reflektierten Elektronen.

Für den hier interessierenden Schichtdickenbereich läßt sich (8) hinreichend gut nähern durch⁶¹⁾:

$$\rho = \rho_0 \left[1 + K' \cdot (1 - p) \frac{l_0}{d} \right] \quad (9)$$

Für die numerische Konstante K' werden folgende Werte genannt:

$$K' = 0,375 \text{ in der F-S-Theorie}^{Z.B.74)} \quad (9a)$$

$$K' = 0,4 \text{ nach }^{66)} \quad (9b)$$

$$K' = 0,435 \text{ nach }^{61)} \quad (9c).$$

Nachdem Wißmann gezeigt hat⁶¹⁾, daß sich für $K' = 0,435$ die Theorie den experimentellen Werten am besten nähert, wird dieser Wert in den folgenden Rechnungen benutzt.

6.1.2 M-S-Theorie

Elektronenmikroskopische⁶⁷⁾ und röntgenographische^{13,68,69)} Untersuchungen zeigen, daß vor allem die Annahme (b) der F-S-Theorie nicht ausreichend gut erfüllt ist.

Mayadas und Shatzkes nehmen an, daß die Filme Kristallite in der Größenordnung der Schichtdicke besitzen und daß die Streuung der Elektronen an der Oberfläche dieser Kristallite erfolgt (Korn-grenzenstreuung). Dies führt zu neuen Grenzbedingungen bei der Integration der Boltzmann'schen Transportgleichung. Als Näherungsformel für ausreichend große Kristalle ergibt sich dann

$$\rho = \rho_0 \left[1 + \frac{3}{2} \frac{r}{r-1} \cdot \frac{l_0}{D} \right] \quad (10)$$

D: mittlerer Kristallitdurchmesser

r: Anteil der an den Korngrenzen spiegelnd reflektierten Elektronen (entspricht dem p der F-S-Theorie).

6.1.3 Kristallitgrenzenstreuung

Wie Mayadas und Shatzkes geht auch Wißmann von der Existenz der Kristallitgrenzen aus⁶⁰⁾. Bei der Berechnung des spezifischen Widerstands muß dann ein zusätzlicher Streuprozess angenommen werden, der einen Beitrag ρ_K für den Widerstand liefert⁹³⁾.

$$\rho_K = \frac{\rho_0 \cdot K \cdot l_0}{D} \quad (11)$$

mit der Streukonstanten K, die die Streuwahrscheinlichkeit an den Korngrenzen charakterisiert. Behandelt man ρ_K , ähnlich der Matthiessen'schen Regel, als weiteren bei der F-S-Theorie vernachlässigten Term, gilt für ρ :

$$\rho = \rho_K + \rho_0 \left[1 + K' \cdot \frac{l_0}{d} (1 - p) \right] \quad (12)$$

Außerdem kann man davon ausgehen, daß der durchschnittliche Kristallitdurchmesser gleich der Filmdicke ist ($D \approx d$)⁹³⁾:

$$\rho = \frac{\rho_0 \cdot K \cdot \frac{1}{d}}{d} + \rho_0 [1 + K' \frac{1}{d} (1 - p)]$$

$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 + [K' \cdot (1 - p) + K] \frac{1}{d} \right\} \quad (13)$$

Neben der Annahme (b) entfällt hierbei auch die Voraussetzung (c) der planparallelen Begrenzungsflächen.

Beziehung (13) kann auch anders geschrieben werden⁶¹⁾:

$$\rho = \rho_0 [1 + (ZA_S + Z^+ A_S^+) \frac{1}{d}] \quad (14)$$

Hier bedeuten:

Z : Anzahl der Streuzentren pro cm^2

A_S : mittlerer Streuquerschnitt.

Die Größen ohne + beziehen sich auf die äußeren Kristallitgrenzen, also die Filmoberfläche, die mit + auf die inneren, also die Korngrenzen.

6.1.4 Einfluß des Phonon-Drag-Effekts auf den Widerstand

Bei Temperaturen unter 100 K kann die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen nicht generell vernachlässigt werden, denn Phonon-Elektron-Stöße liefern einen wesentlichen Beitrag zur Thermokraft (s. 6.3.2.2 und 6.3.4). Der Anteil dieses Streuprozesses am Widerstand bei 80 K liegt für Gold, dessen Verhalten mit dem Kupfer gut vergleichbar ist, bei 0,18 o/o und nimmt mit der Temperatur ab⁹⁷⁾. Da für Kupfer und Kupferlegierungen Ähnliches ermittelt wurde⁹⁸⁾, bleibt der Phonon-Drag-Effekt des Widerstands im weiteren unberücksichtigt.

6.2 Widerstandstemperaturkoeffizient

Die für den spezifischen Widerstand entwickelten Theorien können auf den absoluten Widerstandstemperaturkoeffizient übertragen werden, indem man (9), (10) oder (13) in (7) einsetzt. Das liefert für (9):

$$\beta = \beta_0 + K' \frac{(1 - p)}{d} \cdot \frac{d(l_0 \cdot \rho_0)}{dT} - K' \frac{l_0 \cdot \rho_0}{d} \frac{dp}{dT} \quad (15)$$

Entsprechendes ergibt sich für (10) und (13).

$\rho_0 \cdot l_0$ ist nach dem Modell des freien Elektronengases ein Maß für die Dichte der Leitungselektronen⁷⁰⁾:

$$\rho_0 \cdot l_0 = \text{const.} \quad (16)$$

Diese Konstante hat für Kupfer folgenden Wert⁷¹⁾:

$$\rho_0 \cdot l_0 = 7,15 \cdot 10^{-12} \text{ } \Omega \text{cm}^2$$

Aus (16) folgt in erster Näherung¹⁰⁵⁾:

$$\frac{d(\rho_0 \cdot l_0)}{dT} = 0.$$

Falls die Matthiessen'sche Regel gilt, verschwindet auch der dritte Term in (15), da der Anteil der diffus gestreuten Elektronen temperaturunabhängig sein sollte, womit

$$\beta = \beta_0 \quad (17)$$

d.h., der AWTK ist schichtdicken- und temperungsunabhängig, da die Temperatur keinen merklichen Einfluß auf die durch die Oberfläche bedingten Streuprozesse hat, und besitzt den Wert des kompakten Materials. Dieses Ergebnis wird auch von anderen Autoren bestätigt¹⁰⁶⁾.

Der WTK α berechnet sich dann aus (6), (17) und (9) zu

$$\alpha = \alpha_0 \left[1 + K' \cdot (1 - p) \frac{l_0}{d} \right]^{-1} \quad (18)$$

Andere Autoren^{72,73)} berechnen α unter den Voraussetzungen der F-S-Theorie und nähern dann für Filme der in dieser Arbeit interessierenden Dicke:

$$\alpha = \alpha_0 \left[1 - K' \cdot (1 - p) \frac{l_0}{d} \right] \quad (19)$$

(18) geht für $K' \cdot (1 - p) \frac{l_0}{d} \ll 1$ in (19) über.

Der Gültigkeitsbereich von (19) erstreckt sich bis $\frac{d}{l_0} \geq 0,1$ ⁷⁴⁾

Da Gleichung (19) im Gegensatz zu Gleichung (18) ohne zusätzliche Annahmen aus der F-S-Theorie abgeleitet wurde, wird im folgenden mit ihr gearbeitet.

Eine weitere Interpretationsmöglichkeit bietet folgender Formalismus:

Mit Hilfe der Matthiessen'schen Regel läßt sich der Filmwiderstand ρ hier angeben zu

$$\rho = \rho_0 + \rho_d \quad (20)$$

wobei ρ_d der durch Streuung verursachte schichtdickenabhängige Widerstand ist.

Setzt man (20) in (6) ein und formt um, erhält man

$$\alpha = \alpha_d + \frac{\rho_0}{\rho} (\alpha_0 - \alpha_d) \quad (21)$$

mit $\alpha_d = \frac{d \ln \rho_d}{dT}$ und $\alpha_0 = \frac{d \ln \rho_0}{dT}$

α_d könnte als Anteil des schichtdickenabhängigen Streuvorgangs

am WTK interpretiert werden.

Diese Deutung hat den Vorteil, nicht die Voraussetzungen der F-S-Theorie zu implizieren, wie es bei (19) der Fall ist, stützt sich jedoch auf die Gültigkeit der Matthiessen'schen Regel.

6.3 Thermokraft

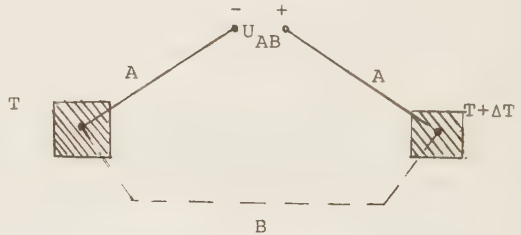
6.3.1 Definition

Ordnet man 2 Metalle A und B so an, wie die nebenstehende Skizze zeigt, wird eine Spannung U_{AB} erzeugt, die ΔT proportional ist, falls $\Delta T \ll T$. S errechnet sich nach (4) als Quotient aus der Thermospannung und der Temperaturdifferenz.

Für $\Delta T > 0$ ist in obiger Anordnung die Thermokraft

S_A größer als S_B , wobei S_A und S_B die absoluten Thermokräfte sind, für die gilt⁷⁵⁾:

$$S_A - S_B = \frac{d U_{AB}}{dT} = S_{AB} \quad (22)$$



6.3.2 Ursachen der Thermokraft

Die Thermokraft S eines Metalls wird durch zwei verschiedene Prozesse erzeugt, die voneinander unabhängig sind, so daß man schreiben kann⁷⁶⁾:

$$S = S_D + S_g \quad (23)$$

S_D ist die sogenannte Diffusionsthermokrast,
 S_g die Phonon-Drag-Thermokrast.

Ein zusätzliches Wechselwirkungsglied S_w , wie es für Legierungen in der Literatur⁷⁷⁾ vorgeschlagen wird, konnte bisher experimentell nicht bestätigt werden.

6.3.2.1 Diffusionsthermokraft

In Abbildung 7 ist der Verlauf der absoluten Thermokraft S und der Diffusionsthermokraft S_D in Abhängigkeit von der Temperatur für kompaktes Kupfer dargestellt⁷⁸⁾. Man erkennt, daß die Diffusionsthermokraft S_D von ca. 40 K an linear zunimmt und im Bereich von 273 K schon über 95 % der gesamten Thermokraft ausmacht; oberhalb der Debye-Temperatur T_θ (T_θ für Kupfer: 343 K⁷¹⁾) ist $S = S_D$. Daß der Phonon-Drag-Effekt für Kupfer schon bei 273 K vernachlässigt werden kann, ist experimentell bestätigt⁷⁹⁾. Ursache der Diffusionsthermokraft ist die Elektronendiffusion aufgrund eines Temperaturgradienten. Die Elektronen am wärmeren Ende des Leiters besitzen eine höhere kinetische Energie als die am kalten Ende. Da der Streuquerschnitt energieabhängig ist, wird eine gerichtete Diffusion solange stattfinden, bis das dadurch erzeugte Feld groß genug ist, diesen Vorgang zu unterbinden. Mit den Voraussetzungen des Modells des freien Elektronengases gilt⁸⁰⁾:

$$S_D = - \frac{\pi^2 k^2 T}{3 \cdot e \cdot E_F} \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial \ln E} \right)_{E = E_F} \quad (24)$$

$\sigma = \frac{1}{\rho}$: spezifische Leitfähigkeit

k : Boltzmann Konstante

E : Energie

E_F : Fermi-Energie

e : elektrische Elementarladung.

Nach Ziman⁶³⁾ läßt sich (24) umformen:

$$S_D = - C(T) \cdot (U + V) \quad (25)$$

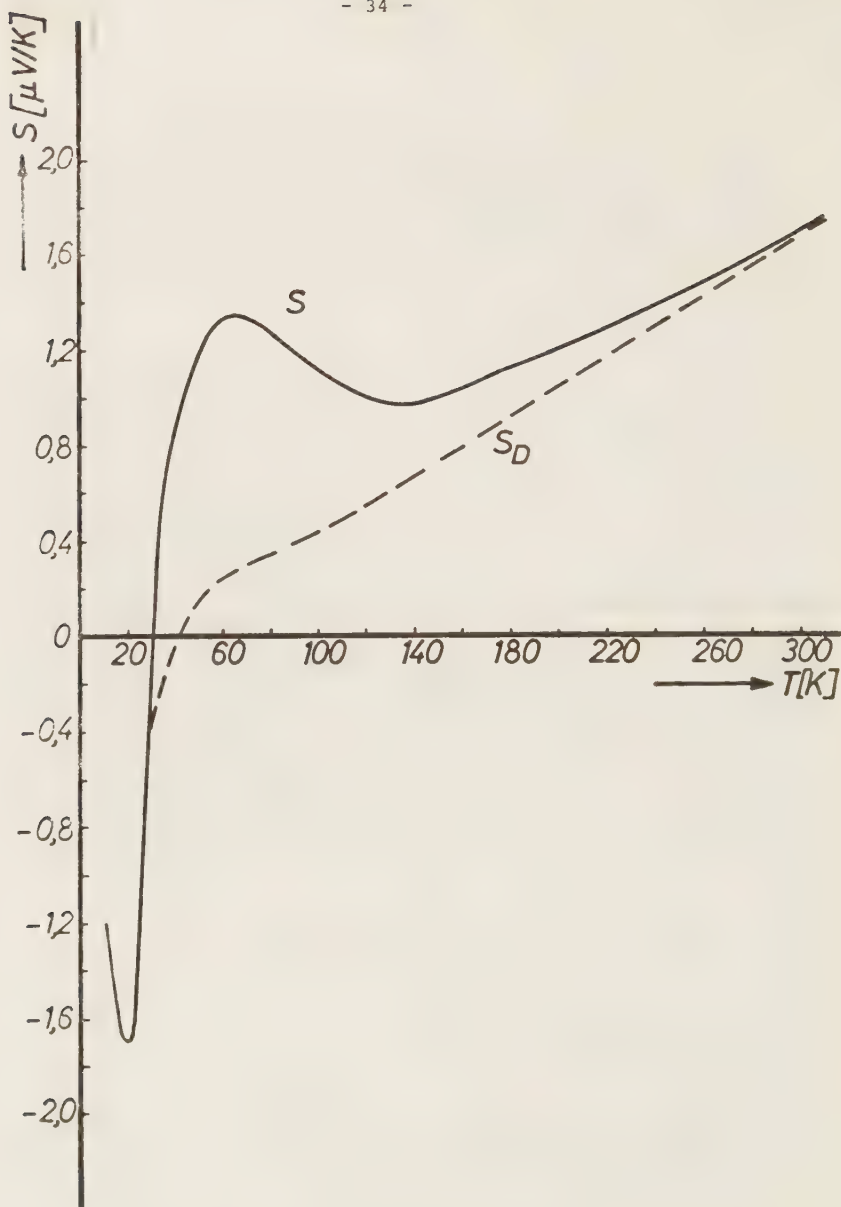


Abb. 7 Thermokraft des kompakten Kupfers nach Weinberg⁷⁸⁾

mit

$$U = \left(\frac{\partial \ln 1_0}{\partial \ln E} \right)_{E = E_F} \quad (26)$$

und

$$V = \left(\frac{\partial \ln A}{\partial \ln E} \right)_{E = E_F} \quad (27)$$

A ist hierbei die Fläche der Fermi-Oberfläche.

$$C(T) = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 \cdot |e| \cdot E_F} \quad (28)$$

Für $T = 273 \text{ K}$ und $E_F = 7,01 \text{ eV}^{71)}$ gilt

$$C(273 \text{ K}) = 0,95 \text{ } \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1} \quad (28a)$$

Nach dem Modell des freien Elektronengases betragen $U = 2$ und $V = 1$, so daß sich für S_D (273 K) ein Wert von $-2,85 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ errechnet. Die Literaturangaben^{75,78,81)} für experimentelle Werte schwanken zwischen $1,3 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$ und $1,6 \text{ } \mu\text{VK}^{-1}$. Die Näherung des freien Elektronengases ist sicher nicht richtig, denn die Gestalt der Fermifläche (s. Abb. 8) weicht von der einer Kugel deutlich ab^{82,83)}, wie Messungen des de Haas-van Alphen-Effekts zeigen. Es existieren Bereiche negativer Krümmung ("Hälse") und positiver Krümmung ("Bäuche"). Die Fermifläche berührt die [111]-Flächen der Brillouinzone, man hat also sogenannte "offene Fermiflächen", die an den Kontaktstellen zusammenhängen. Die in dieser Arbeit vorliegenden Messungen erlauben eine Berechnung von U und V , so daß die Abweichungen vom freien Elektronengas untersucht werden können.



Abb. 8
Fermifläche
des Kupfers
nach Pippard⁸²⁾

6.3.2.2 Phonon-Drag-Thermokraft

Die Thermokraft aller Edelmetalle zeigt bei etwa 60 K - 70 K einen deutlichen relativen Extremwert ¹¹⁹⁾ (s. Abb. 7), den sogenannten Phonon-Drag-Peak. Während bei den Edelmetallen dieser Effekt einen positiven Beitrag zur Thermokraft liefert, ergibt sich z. B. bei den Alkalimetallen Natrium und Kalium ein negatives Vorzeichen ⁸⁴⁾.

Durch die Temperaturunterschiede im Gitter entsteht eine unterschiedliche Phononendichte. Dies führt analog der Elektronendiffusion zu einer Phononenbewegung vom wärmeren zum kälteren Ende. Dabei stoßen die Phononen sicher mit Elektronen zusammen, wobei Impulsübertragung stattfindet.

Barnard⁴⁹⁾ zeigt, daß für S_g gilt:

$$S_g \sim \frac{P_{p,e}}{P_{p,x} + P_{p,e}} \quad (29)$$

$P_{p,e}$: Stoßwahrscheinlichkeit für Phonon-Elektron-Stoß

$P_{p,x}$: Stoßwahrscheinlichkeit für Phonon-x-Stoß.

"x" steht hier für alles, mit dem ein Phonon, außer mit einem Elektron, wechselwirken kann, also für Phononen, Verunreinigungen, Gitterstörungen u.ä. Eine Temperaturerhöhung führt im wesentlichen zu einer größeren Phononenzahl, d.h. $P_{p,x}$ nimmt stärker zu als $P_{p,e}$. Daher gilt für hohe Temperaturen:

$$S_g \sim T^{-1} \quad (30)$$

Bei tiefen Temperaturen ergibt sich⁷⁵⁾:

$$S_g \sim \left(\frac{T}{T_0} \right)^3 \quad (31)$$

Für das Maximum von S_g läßt sich nach Mac Donald⁷⁵⁾ als grobe Abschätzung angeben:

$$\frac{T_0}{10} < S_g \text{ max} < \frac{T_0}{5}$$

Versuche, den qualitativen Verlauf genauer, vor allem auch unter Einbeziehung von Umklapp-Prozessen zu studieren, finden sich in der Literatur^{49,85,86)}.

Daß Umklapp-Prozesse oder Elektronen mit negativer effektiver Masse (d.h. Elektronen im Bereich der "Hälse") den Phonon-Drag-Peak bei den Edelmetallen hervorrufen, folgt schon aus dem positiven Vorzeichen von S_g , denn nach der einfachen Modellvorstellung sollte S_g negativ sein.

6.3.3 Thermokraft dünner Filme

Da die Größe der Thermokraft, ebenso wie die des elektrischen Widerstands, durch Zahl und Art der Streuprozesse bestimmt wird,

sollte sich durch die Oberflächen- bzw. Kristallitgrenzenstreuung eine deutliche Änderung in der Thermokraft ergeben, wenn man die Werte vom kompakten Material mit denen des Films vergleicht. Es liegt daher auf der Hand, die Theorien, die sich bei der Beschreibung des Widerstandsverhaltens bewährt haben, auf die Thermokraft dünner Filme anzuwenden.

6.3.3.1 Anwendung der F-S-Theorie auf die Thermokraft

Unter der Voraussetzung, daß p energieunabhängig ist, läßt sich die Diffusionsthermokraft eines Films S_D^F auf der Basis der Weglängentheorie gemäß Gleichung (9) angeben⁸⁹⁾.

$$S_D^F = S_D^O + \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e| E_F} \cdot \left(\frac{\partial \ln l_O}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} \cdot K' \cdot \frac{l_O}{d} \quad (32)$$

S_D^O ist dabei die Diffusionsthermokraft des kompakten Materials mit der gleichen Stöstellendichte.

Diese Näherungsgleichung besitzt den Vorteil, daß sie bis zu Dicken von $d = \frac{l_O}{10}$ (also bis ca. 40 Å bei Zimmertemperatur) hinreichend gut gilt (Fehler ca. 5 % gegenüber der exakten Lösung) und daß die interessierenden Größen durch eine Auftragung von S_D^F gegen $\frac{1}{d}$ als Steigung und Achsenabschnitt erhalten werden können.

Eine Erweiterung, die die Energieabhängigkeit von p berücksichtigt, führt zu²³⁾:

$$S_D^F = S_D^O + C \cdot \left(1 + \frac{d}{K' \cdot l_O \cdot (1-p)} \right)^{-1} \cdot \left[\left(\frac{\partial \ln l_O}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} + \left(\frac{\partial \ln (1-p)}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} \right] \quad (33)$$

Hier besteht allerdings die Notwendigkeit, mehrere Parameter zu

variieren, um Theorie und Experiment miteinander vergleichen zu können.

6.3.2.2 Anwendung der Nordheim-Gorter-Regel auf dünne Filme

Aus Gleichung (24) und der Matthiessen'schen Regel folgt:

$$S_D = \frac{\sum \rho_i \cdot S_D^i}{\sum \rho_i} \quad (34)$$

Voraussetzungen für die Anwendung dieses Ausdrucks sind im wesentlichen die des Modells des freien Elektronengases. Auch relativ große Abweichungen von der Matthiessen'schen Regel beeinflussen die Gültigkeit nicht⁹⁹⁾.

Beschränkt man sich bei der Betrachtung der Thermokraft dünner Filme auf zwei verschiedene Vorgänge, nämlich auf die Streuprozesse, die im kompakten Material gleicher Störstellendichte eine Thermokraft erzeugen, S_D^O , und auf den Oberflächeneffekt, S_D^d , vereinfacht sich (34) zu:

$$S_D^F = \frac{\rho_O \cdot S_D^O + \rho_d \cdot S_D^d}{\rho_O + \rho_d} \quad (35)$$

oder mit (20)

$$S_D^F = S_D^d + \frac{\rho_O}{\rho} (S_D^O - S_D^d) \quad (36)$$

Diese als Nordheim-Gorter-Regel⁹⁰⁾ bekannte Beziehung, deren Anwendung vor allem bei Untersuchungen von Legierungen liegt, hat den Vorteil, daß die Einschränkungen der F-S-Theorie entfallen und durch eine einfache Auftragung S_D^d und S_D^O bei bekanntem ρ_O gewonnen werden können. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß durch die Forderung $\rho_d \ll \rho_O$ der Gültigkeitsbereich auf Filme begrenzt bleibt, deren Dicke $d \geq l_O$ ist.

Daß die Nordheim-Gorter-Regel nicht nur für Fremdatome, sondern

auch für Gitterfehler und Grenzflächen gilt, beweisen Messungen verschiedener Autoren^{75,110,114)}.

6.3.3.3 Weitere Theorien zur Auswertung der Thermokraft dünner Filme

Natürlich besteht die Möglichkeit, die M-S-Theorie und die Theorie der Kristallitgrenzenstreuung anzuwenden^{z.B.:23,61)}. Dies liefert jedoch nicht die Möglichkeit, die Zahl der Unbekannten z. B. in (33) zu reduzieren. Aus der vereinfachten Form (Gleichung (10) bzw. (13)) würde wieder eine der Gleichung (33) entsprechende Formulierung folgen. Lediglich die Parameter hätten eine etwas andere Bedeutung.

Mit Annahmen, die einer erweiterten F-S- Theorie entsprechen, gelingt es jedoch, eine Beziehung zwischen der Thermokraft und dem Widerstandstemperaturkoeffizienten herzustellen^{91,108)}:

$$\Delta S_D \equiv S_D^F - S_D^O = C \cdot \left(1 - \frac{\alpha_F}{\alpha_O}\right) \cdot U \quad (37)$$

Hier ist vor allem eine Möglichkeit gegeben, U und damit die Abweichungen von der Fermikugel, schichtdickenabhängig zu untersuchen. Alle anderen bisher in dieser Arbeit angegebenen Beziehungen ermöglichen eine Auswertung nur unter der Voraussetzung, daß U eine Konstante ist.

Für Kobalt⁹²⁾ und Nickel²¹⁾ ist experimentell gefunden worden, daß zwischen S_D^F und α_F eine Proportionalität besteht, ohne daß eine quantitative Herleitung eines solchen Zusammenhangs gegeben wurde.

Die oben angeführte Beziehung (37) kann umgeschrieben werden:

$$S_D^F = C \cdot U + S_D^O - C \cdot U \frac{\alpha_F}{\alpha_O} \quad (37a)$$

Dieselbe Gleichung ergibt sich für $p = 0$ durch Einsetzen der

Gleichung (19) in (32), die getrennt S und α durch die F-S-Theorie beschreiben. Die Substitution setzt voraus, daß der weglängenbedingte Streuprozess in gleicher Weise zu S und α beiträgt. Genaue Aussagen über die Voraussetzungen für die Beschreibung dieses Prozesses werden nicht benötigt.

Mit (25)

$$S_D^O = -C \cdot (U + V)$$

folgt aus (37a)

$$S_D^F = -C \cdot V - C \cdot U \cdot \frac{\alpha_F}{\alpha_O} \quad (38)$$

Daraus ermittelt man U und V über Steigung und Achsenabschnitt, wenn α_F auf der Abszisse und S_D^F auf der Ordinate aufgetragen werden. α_O ist über (19) oder (21) leicht zu bestimmen.

6.3.4 Schichtdickenabhängigkeit der Phonon-Drag-Thermokraft

Die mittlere freie Weglänge λ_O der Phononen beträgt im Platin für $\frac{T_0}{4}$ ungefähr $480 \text{ \AA}$ ⁹⁵⁾, für Kupfer liegt der Wert nach einer groben Näherung im 77 K-Bereich unter $500 \text{ \AA}$ ³²⁾.

Das bedeutet, daß die mittlere freie Phononenweglänge und die Film- bzw. Kristallitabmessungen in der gleichen Größenordnung liegen und daß somit ein grenzflächenabhängiger Streuprozess für die Phononen angenommen werden muß. Es ist zu erwarten, daß der zusätzliche Streuprozess der Phononen die Thermokraft reduziert und zwar umso stärker, je dünner der Film ist, so wie dies auch schon experimentell für Gold⁹⁶⁾ und Kupfer³²⁾ gefunden wurde.

Ein Formalismus analog (34) liefert für S_g ³²⁾

$$S_g = \frac{\sum W_i \cdot S_i}{\sum W_i} \quad (39)$$

wobei W_i für den Wärmewiderstand steht, der durch den Streuprozess "i" hervorgerufen wird.

Eine direkte Auswertung mit Hilfe dieser Formel ist nicht möglich, da die Wärmeleitfähigkeiten mit der zur Verfügung stehenden Meßanordnung nicht bestimmt werden können.

Der Übergang von der Wärmeleitfähigkeit zur elektrischen Leitfähigkeit ist nur erlaubt, wenn die Elektronenbewegung die Ursache der Thermokraft ist, also bei der Diffusionsthermokraft (siehe Gl. (34)), und wenn gesichert ist, daß das Wiedemann-Franz'sche-Gesetz keine Modifikationen erfährt⁸⁹⁾.

Daher sind in diesem Fall weitere Überlegungen nötig, um W_i aus (39) zu eliminieren.

In einem dünnen Film liefern folgende Streuprozesse einen wichtigen Beitrag:

Phonon-Phonon (pp), Phonon-Elektron(pe), Phonon-Oberfläche(ps). Der letzte Beitrag tritt nicht bei einem kompakten Metall gleicher Störstellendichte auf. Daher gilt für die Phonon-Drag-Thermokraft des Films S_g^F

$$S_g^F = \frac{S_g^e \cdot W_{pe}}{W_{pe} + W_{pp} + W_{ps}} \quad (40)$$

bzw. für S_g^O des kompakten Materials mit entsprechender Störstellendichte:

$$S_g^O = \frac{S_g^e \cdot W_{pe}}{W_{pe} + W_{pp}} \quad (41)$$

S_g^e ist die Phonon-Drag-Thermokraft, die durch Phonon-Elektron-Stöße hervorgerufen wird. Als Differenz erhält man dann:

$$\Delta S_g \equiv S_g^F - S_g^O = - S_g^O \left(1 + \frac{W_{pe} + W_{pp}}{W_{ps}} \right)^{-1} \quad (42)$$

Benutzt man nun die Weglängentheorie und nimmt diffuse Streuung der Phononen an der Oberfläche an, so erhält man³²⁾:

$$\Delta S_g = - S_g^0 \left(1 + \frac{1}{K'} \frac{d}{\lambda_0} \right)^{-1} \quad (43)$$

λ_0 : mittlere freie Weglänge der Phononen in kompaktem Material gleicher Störstellendichte.

7 Reine Filme: Meßergebnisse und Diskussion

7.1 Spezifischer Widerstand

7.1.1 Schichtdickenabhängigkeit

In Abbildung 9 findet sich eine Darstellung der Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstands bei 77 K bzw. 273 K. Die Filme sind alle bei 295 K aufgedampft worden; der Verlauf der Kurven für Filme, die bei 90 K aufgedampft und die im entsprechenden Temperungszustand bei denselben Temperaturen gemessen werden, ist qualitativ gleich.

Unterhalb von 200 Å steigt ρ jeweils stark an. Für dicke Filme nähert sich der spezifische Widerstand dem Wert für kompaktes Material, der bei Zimmertemperatur mit etwa $1,7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ angegeben wird^{52,87,100}). Während die tiefere Meßtemperatur einen deutlich niedrigeren Widerstand liefert, zeigt sich durch die zusätzliche Temperung nur noch eine kleine Reduzierung von ρ .

Zur Ermittlung von $\frac{r}{r-1} \cdot l_0$ wird wiederum angenommen, daß der Kristallitdurchmesser der Filmdicke entspricht⁹³⁾ ($D \approx d$).

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Parameter sind alle aus der Auftragung von ρ gegen $1/d$ ermittelt worden. Abbildung 10 zeigt für die bei Zimmertemperatur aufgedampften Filme diese Darstellung; bei den eingezeichneten Geraden handelt es sich um die rechnerisch ermittelten wahrscheinlichsten Geraden, aus deren Steigung und Achsenabschnitt sich die oben aufgeführten Größen ergeben. Zum Vergleich mit den in dieser Arbeit gefundenen Werten sind in Tabelle 2 die Ergebnisse anderer Autoren zusammengefaßt (jeweils für ausgetemperte Filme).

Eine Gegenüberstellung der Werte aus Tabelle 2 mit den Werten dieser Arbeit zeigt in allen Fällen, daß die Ergebnisse im Bereich der früher ermittelten Resultate liegen.

Wenn man besonders Veröffentlichungen zum Vergleich heranzieht,

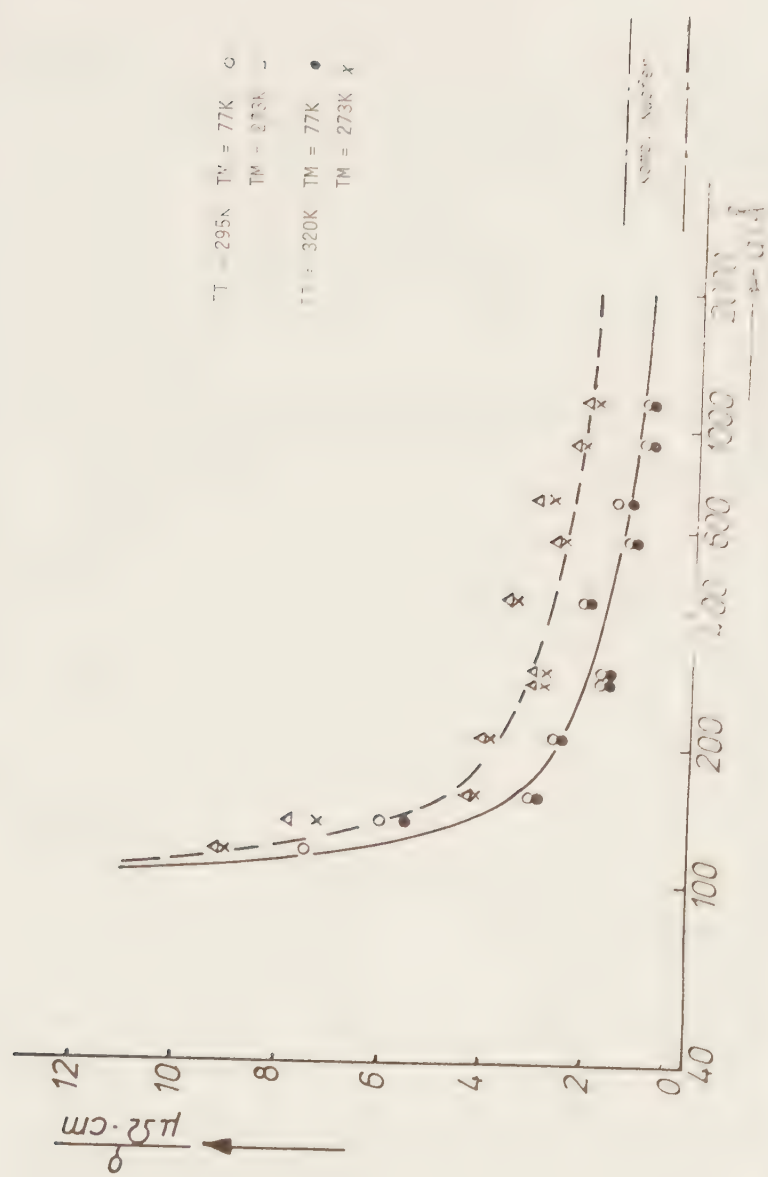


Abb. 9 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Wärmekapazitätskoeffizienten C_p für bei 295K aufgedampfte Filme

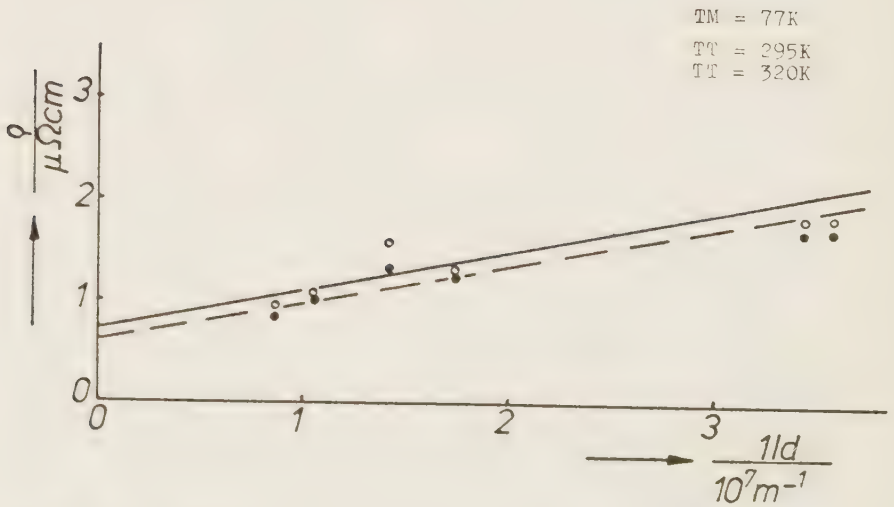
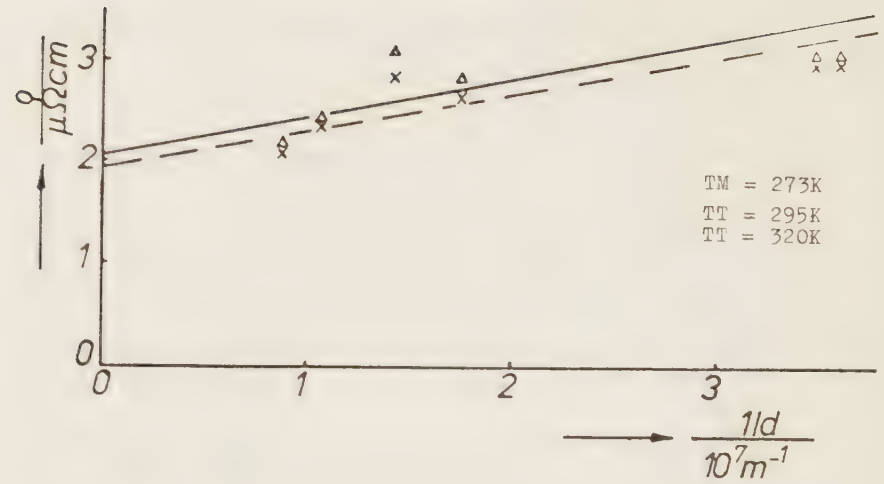


Abb. 10 Bestimmung der charakteristischen Filmgrößen nach Gl.(9) bzw. (10) oder (14), $T_A = 295\text{K}$

Tabelle 1: Aufstellung der aus Gleichung (9), (10), (14) und (16) gewonnenen Parameter ρ_0 , $(1-p) \cdot l_0$, $\frac{r}{r-1} \cdot l_0$, $[ZA_S + Z^+A_S^+] \cdot l_0$ und l_0

a) A u f d a m p f t e m p e r a t u r = 90 K

Temperungs- stufe		TT = 90 K	TT = 295 K		TT = 320 K	
Meßtemperatur TM [K]		77	77	273	77	273
ρ_0 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]		18,70	0,63	2,36	0,66	2,13
$(1-p) \cdot l_0$	[Å]	121	2325	669	1411	534
$[ZA_S + Z^+A_S^+] \cdot l_0$	[Å]	53	1011	291	614	232
$\frac{r}{r-1} \cdot l_0$	[Å]	35	674	194	409	155
l_0	[Å]	38	1135	303	1083	336

b) A u f d a m p f t e m p e r a t u r = 295 K

ρ_0 [$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]		-	0,72	2,07	0,62	1,96
$(1-p) \cdot l_0$	[Å]	-	1178	392	1337	413
$[ZA_S + Z^+A_S^+] \cdot l_0$	[Å]	-	513	171	582	180
$\frac{r}{r-1} \cdot l_0$	[Å]	-	342	114	388	120
l_0	[Å]	-	993	345	1153	365

die in Abhängigkeit der Herstellungsparameter Aufdampf-temperatur und Temperungstemperatur detaillierte Werte angeben^{2,3)}, so findet man im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Tabelle 2: Literaturwerte für ρ_0 und $(1-p) \cdot l_0$

Autor	Zitat	TM [K]	$(1-p) \cdot l_0 [\text{\AA}]$	$\rho_0 [\mu\Omega \cdot \text{cm}]$	
H. G. Kock	2	273	315	2,58	TA=77 K
W. Wiebauer	3,101	298	423	2,13	TA=77 K
P. Rudolf	4	298	460	2,56	
J. Gouault	29	273	535	1,80	
A. Kinbara et al.	32	273	297	1,76	
K. L. Chopra et al.	37	298	450	-	
VVR Narasimha Rao	39	273	300	-	
A. K. Pal et al.	35	277	345	-	
Kompaktes Kupfer	100	293	-	1,72	
	87	293	387	1,69	
	71	293	420	-	
vorliegende Arbeit		273	534	2,13	TA= 90 K
		273	413	1,96	TA=295 K

Da die Messung an einem Film der vorliegenden Arbeit über 36 Stunden beansprucht, besteht auch bei einem Druck im 10^{-8} -Pascal-Bereich die Gefahr einer Gasvorbelegung. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit den innerhalb weniger Stunden gewonnenen Widerstandswerten anderer Autoren kann dies nun ausgeschlossen werden. Weil außerdem Widerstand- und Thermokraftmessungen gleichzeitig erfolgen, ist gewährleistet, daß auch die Thermokraftwerte von nicht vorbelegten Filmen gemessen worden sind.

Bei der Diskussion der Ergebnisse fällt auf, daß die aus Gl. (16)

bestimmten l_0 -Werte kleiner als die $(1-p) \cdot l_0$ -Werte der F-S-Theorie sind. Dies wäre nur durch p-Werte kleiner als 0 zu erklären, was physikalisch keinen Sinn ergibt. Benützt man dagegen die Theorie der Kristallitgrenzenstreuung, so ergeben sich keine Widersprüche. Zudem läßt sich dann die Abnahme von $(Z \cdot A_s + Z^+ \cdot A_s^+) \cdot l_0$ mit der Temperung leicht durch eine Verminderung der inneren Streuzentren durch Ausheilen der Gitterfehler erklären. Außerdem werden die bei hohen Aufdampfdrücken größeren $(Z \cdot A_s + Z^+ \cdot A_s^+) \cdot l_0$ -Werte mit den durch Adsorption von Restgas an den inneren Korngrenzen entstehenden zusätzlichen Streuzentren erklärt, die während des Aufdampfprozesses entstehen.

Leider ist es nicht möglich, mit Hilfe der Widerstandsmessungen $Z \cdot A_s$ und $Z^+ \cdot A_s^+$ getrennt zu ermitteln.

7.1.2 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands

Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Meßtemperatur für 7 Filme verschiedener Dicke in 2 Temperungsstufen ist in Abbildung 11 illustriert. Bei den eingezeichneten Geraden handelt es sich nicht um Meßgeraden, sondern um Verbindungslinien der Meßpunkte.

Die Steigung der Geraden ist gleich dem AWTK, die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden in Kap. 7.2.1 behandelt.

7.1.3 Temperungsabhängigkeit des spezifischen Widerstands

Die schon bei hoher Temperatur (295 K) aufgedampften Filme zeigen nurmehr eine geringe Widerstandserniedrigung von 2 - 10 % durch die Temperung (s. Abbildung 9). Einen viel deutlicheren Effekt zeigen die bei 90 K aufgedampften Filme (Abbildung 12). Während bei den 4 dicken Filmen beide Temperungsvorgänge den Widerstand reduzieren, zeigt der dünnste Film von 91 Å (Kreise) bereits wieder eine Widerstandszunahme. Hier wird der Effekt des Austeilens der Fehlstellen offensichtlich von einem Auf-

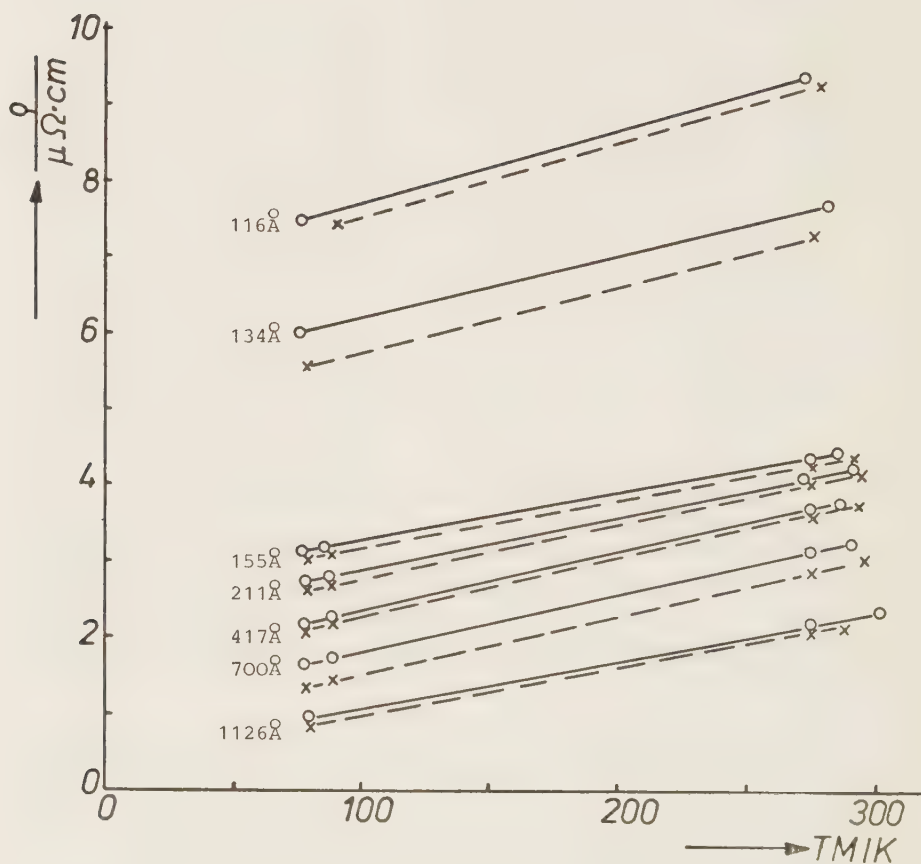


Abb. 11 Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands für Filme verschiedener Dicke, $T_A = 295 \text{ K}$,
 $\circ - \circ$ $T = 295 \text{ K}$, $x - x$ $T = 320 \text{ K}$

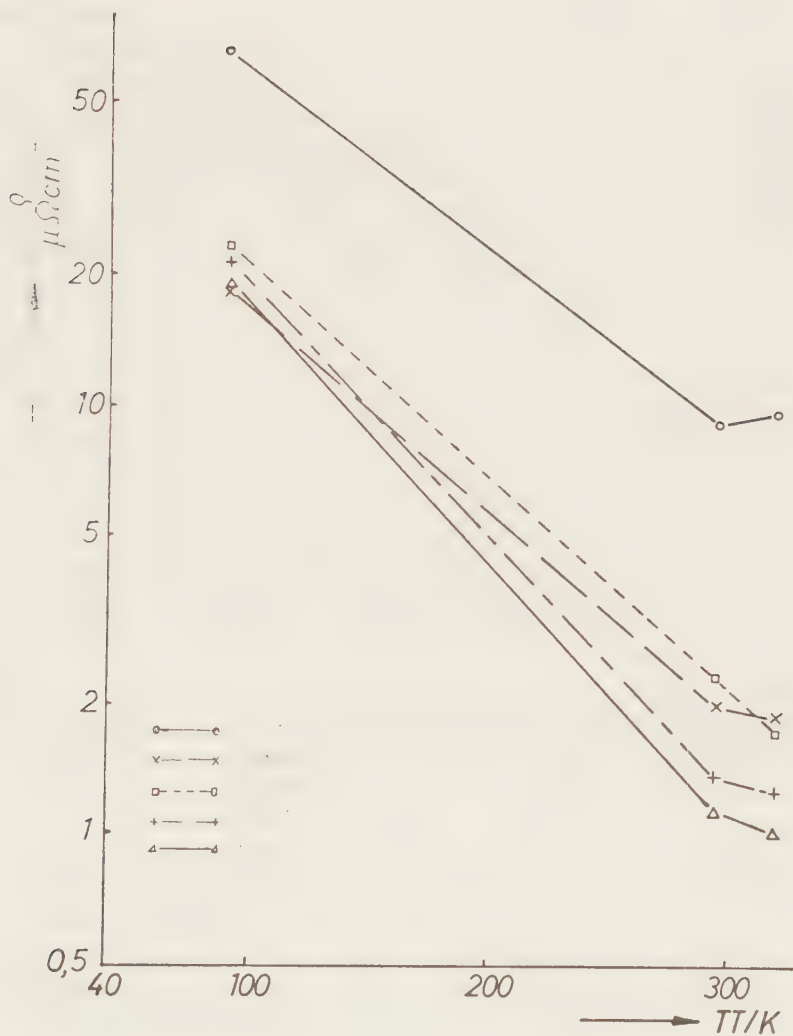


Abb. 12 Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Temperatur für verschiedene Filmdicken ($T_A = 90\text{K}$, $T_M = 77\text{K}$)

reißen oder Koagulieren so stark überlagert, daß als Gesamtergebnis eine Erhöhung des Widerstands auftritt. Die Ursache dafür dürften Spannungen im Film sein, die von den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Glassubstrats und des Kupferfilms erzeugt werden¹⁰³⁾. Bei welcher Temperungstemperatur der Film den geringsten Widerstand besitzt, kann aus den vorliegenden Werten nicht ermittelt werden. Es ist durchaus möglich, daß schon bei 295 K die optimale Temperungstemperatur überschritten ist.

Daß die bei 90 K aufgedampften und dabei belassenen Filme eine Fehlstellenkonzentration aufweisen, die von Film zu Film variiert, zeigt der Zusammenhang zwischen den ρ -Werten und der Schichtdicke d . Außer bei dem dünnsten Film (91 Å), der den größten spezifischen Widerstand besitzt, erkennt man keine klare Zuordnung von ρ und d . Nach der Temperung bei Zimmertemperatur ist nur noch für die beiden Filme zu 217 Å und 422 Å die zu erwartende Reihenfolge vertauscht. Die Temperung bei 320 K ergibt schließlich eine Widerstandsverminderung, die zur korrekten Schichtdickenabhängigkeit führt.

Da die beiden Herstellungsparameter Aufdampfgeschwindigkeit und Restgasdruck bei allen Filmen nahezu gleich sind und dennoch eine unterschiedliche Störstellenkonzentration auftritt, bleiben zwei Deutungsmöglichkeiten für das unerwartete Verhalten bei 90 K:

1. Kleinste Veränderungen der Aufdampfgeschwindigkeit, die im Gegensatz zum Restgasdruck nicht so leicht kontrolliert werden kann, führen zu stark unterschiedlichen Arten von Kristallwachstum.
2. Die Größe der bei 90 K entstehenden Kristallite ist ein rein statistischer Prozeß und von der Schichtdicke unabhängig. Erst die Temperung führt zu einem schichtdickenabhängigen Kristallitwachstum.

Die überraschenden Ergebnisse von Wiebauer³⁾, der bei höherer Aufdampfgeschwindigkeit kleinere ρ -Werte als bei kleinen Aufdampfraten findet, zeigen, daß die Vorgänge bei der Kondensation der Kupferfilme nicht ohne Vorbehalte mit denen bei anderen Me-

tallfilmen verglichen werden können.

Dies wäre ein Hinweis, der die erste Deutungsmöglichkeit stützt. Um einen absolut sicheren experimentellen Befund zu erhalten, müßte man entweder während des Aufdampfens bei 90 K Widerstand und Schichtdicke verfolgen⁴⁾ oder gleichzeitig von einer Aufdampfquelle mehrere Filme unterschiedlicher Dicke herstellen¹²³⁾. Die erste Methode wäre für Thermokraftmessungen wegen des Zeitaufwands für einen Meßpunkt unmöglich, die zweite kann wegen zu großer experimenteller Probleme bei den Thermokraftmessungen ebenfalls nicht angewandt werden.

7.2 Widerstandstemperaturkoeffizient

7.2.1 Absoluter Widerstandstemperaturkoeffizient

Der absolute Widerstandstemperaturkoeffizient β bzw. β' sollte theoretisch schichtdicken- und temperungsunabhängig sein (s. 6.2). Der Überprüfung dieser Forderung dienen Abbildung 13 (für $T_A = 295$ K) und Abbildung 14 (für $T_A = 90$ K), wobei je ein Diagramm für jeden Temperaturmeßbereich gezeichnet ist. Die durchgezogene Gerade stellt den Mittelwert $\bar{\beta}$ dar.

$$\bar{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n \beta_i}{n} \quad (44)$$

i: Summationsindex

n: Zahl der Meßpunkte.

Die gestrichelte Gerade gewinnt man als wahrscheinlichsten Kurvenverlauf unter der Annahme, daß die Beziehung $\beta = m_s \cdot d + y_0$ gilt. In der Zusammenfassung, die in Tabelle 3 gegeben wird, ist außerdem noch die Streuung D_β aufgeführt.

$$D_\beta = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (\beta_i - \bar{\beta})^2}{n} \right)^{1/2} \quad (45)$$

Daß die Temperungsunabhängigkeit erfüllt ist, beweisen die zu

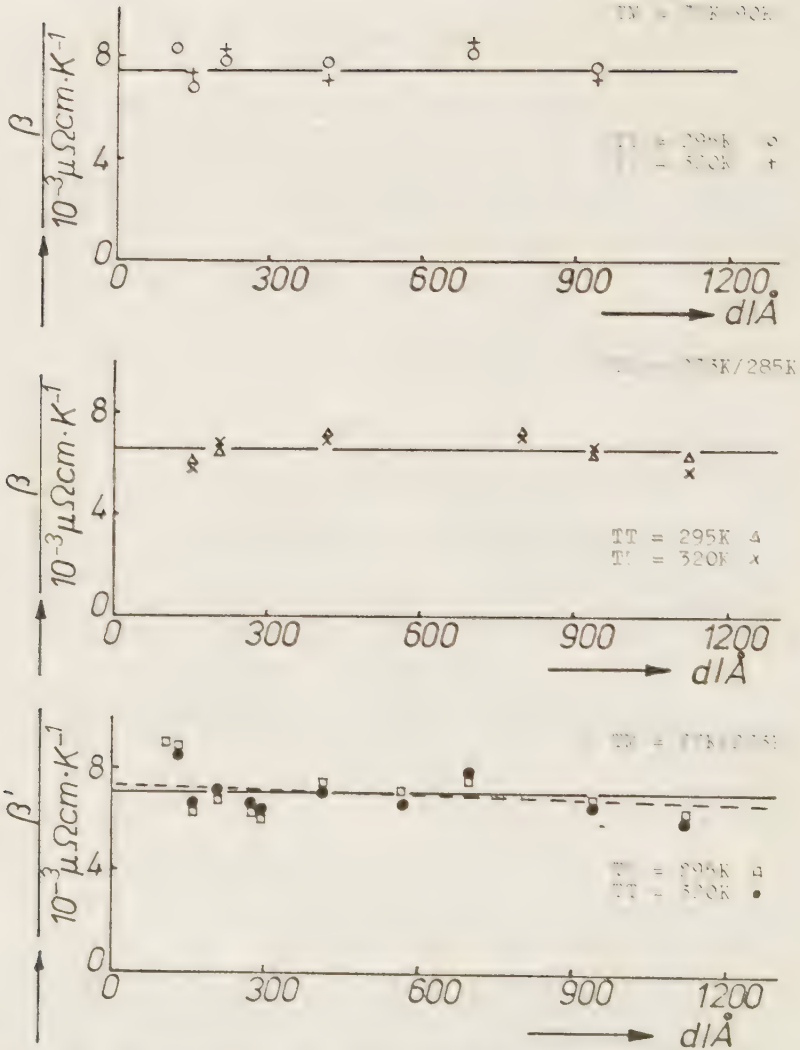


Abb. 18 Abhängigkeit des absoluten Widerstandstemperaturkoeffizienten von der Schichtstärke für verschiedene 295- und 320-Grad-Temperaturen ($\beta_0 = 7.5$)

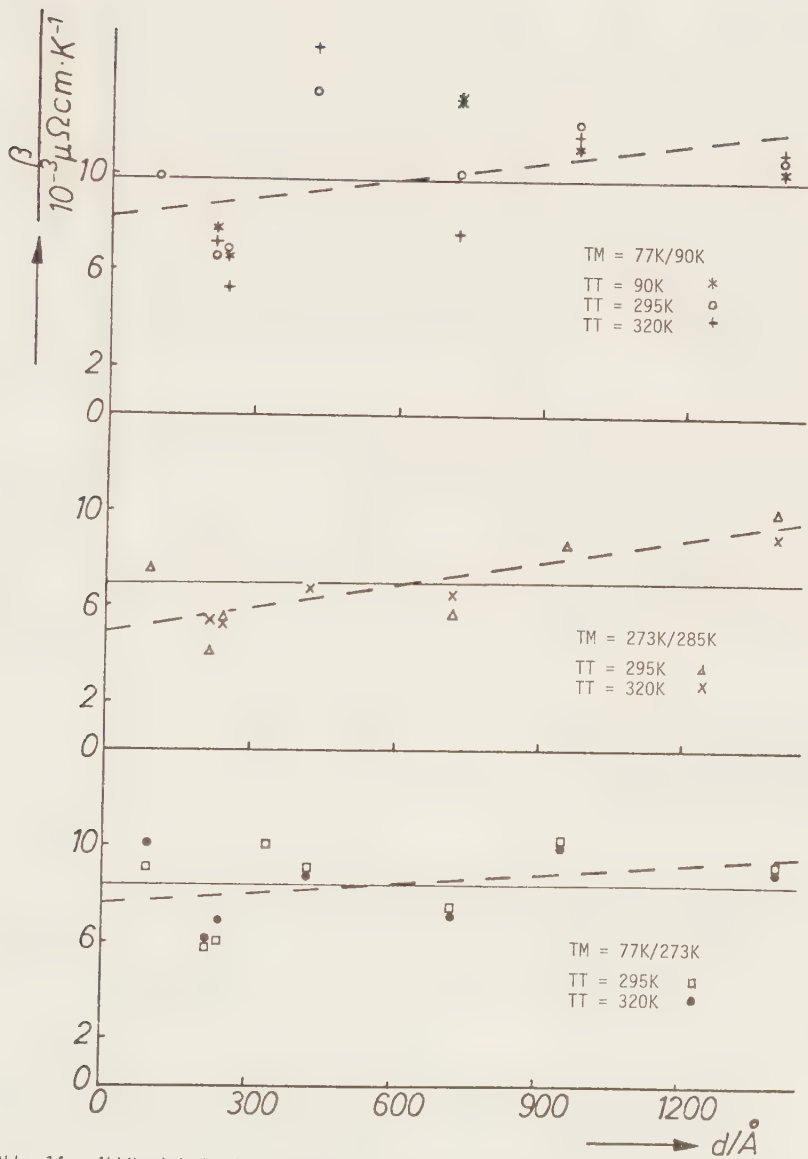


Abb. 14 Abhängigkeit des AWTK von der Schichtdicke für verschiedene Meß- und Temperungstemperaturen ($T_A = 90\text{K}$)

Tabelle 3: AWTK

a) A u f d a m p f t e m p e r a t u r 90 K

Meßbereich [K]	77/90	273/285	77/273
$\bar{\beta} [10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}]$	9,92	7,01	8,33
$D_{\beta} [10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}]$	2,77	1,73	1,57
$m_s [\frac{10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}}{1000 \text{ \AA}}]$	2,71	3,14	1,34

b) A u f d a m p f t e m p e r a t u r 295 K

$\bar{\beta} [10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}]$	7,75	6,57	7,04
$D_{\beta} [10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}]$	0,49	0,50	0,91
$m_s [\frac{10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}}{1000 \text{ \AA}}]$	0,55	-0,18	-0,62

c) k o m p a k t e s M a t e r i a l 52)

$\beta_0 [10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}]$	-	6,71	-
---	---	------	---

einer Schichtdicke gehörenden β -Werte. Sie variieren zumeist nur innerhalb der Fehlergrenze, die Temperung verändert β teils zu höheren teils zu niederen Werten, ohne daß eine Gesetzmäßigkeit erkennbar wäre.

Die Schichtdickenunabhängigkeit ist für die bei 295 K aufgedampften Filme ebenfalls gesichert. Die Streuung liegt innerhalb der 15%-Fehlergrenze (s. 5), der Mittelwert liegt nahe am Wert des kompakten Materials, die Steigung ist minimal und ändert je nach Meßbereich ihr Vorzeichen; eine systematische Änderung von β

mit der Schichtdicke ist also nicht gegeben.

Dagegen zeigen die Werte des AWTK der bei 90 K hergestellten Filme (Abbildung 14) relativ große Abweichungen vom Mittelwert und eine deutlich steigende Tendenz für dickere Schichten. Hier scheint durch das Aufdampfen bei tiefer Temperatur der Film so gestört, daß eine der zu Gl. (17) führenden Annahme zumindest z.T. nicht mehr erfüllt ist. Daß sich bei hohen Aufdampftemperaturen weniger gestörte Filme als bei tiefen Aufdampftemperaturen bilden, wird auch von anderen Autoren, z. B. an Nickelfilmen, gefunden¹¹¹⁾.

Der von Wiebauer¹⁰¹⁾ gemessene starke Anstieg von β für $d < 200 \text{ \AA}$ hat sich bei Dicken bis hinab zu $100 \text{ \AA}$ nicht gezeigt. Einzig der Film bei $91 \text{ \AA}$ weist einen stark über dem Mittelwert liegenden Wert des AWTK auf. Da jedoch nicht gesichert ist, ob der Film bei der Temperungstemperatur von 295 K nicht schon Schaden genommen hat, können die Werte zur Interpretation nicht verwendet werden.

7.2.2 Schichtdickenabhängigkeit des Widerstandstemperaturkoeffizienten

Der Verlauf des WTK für die Temperaturbereiche 77 K/90 K und 273 K/285 K ist für beide Temperungsstufen in Abbildung 15 für $T_A = 90 \text{ K}$ dargestellt. Die Aufdampftemperatur beeinflusst auch hier nicht die qualitative Aussage, quantitative Unterschiede werden in den folgenden Auswertungen deutlich werden.

In Abbildung 16 findet man die Ermittlung von α_0 und $(1-p) \cdot l_0$ gemäß Gl. (19). Bereits für Schichtdicken kleiner als $300 \text{ \AA}$ ergeben sich hier so deutliche Abweichungen, daß die Meßpunkte erheblich um die berechnete beste Gerade streuen. Da dies von anderen Autoren³⁷⁾ ebenfalls gefunden wurde, sind in den WTK-Berechnungen nach der F-S-Theorie nur Filme dicker als $300 \text{ \AA}$ berücksichtigt.

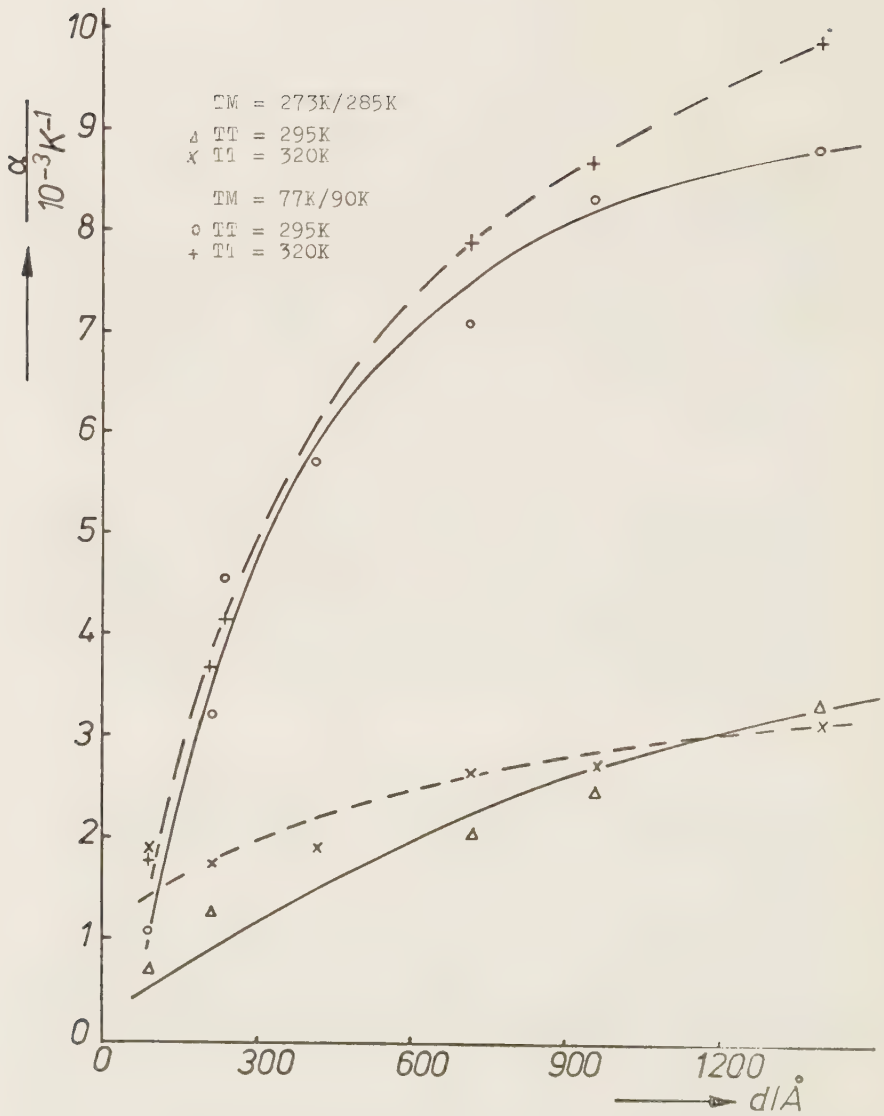


Abb. 15 Abhängigkeit des Widerstandstemperaturkoeffizienten von der Schichtdicke der bei 90K aufgedampften Filme

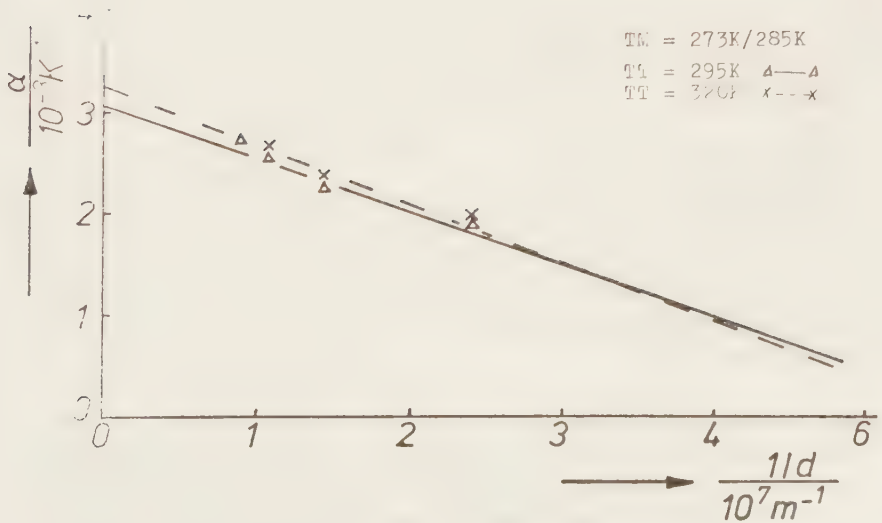
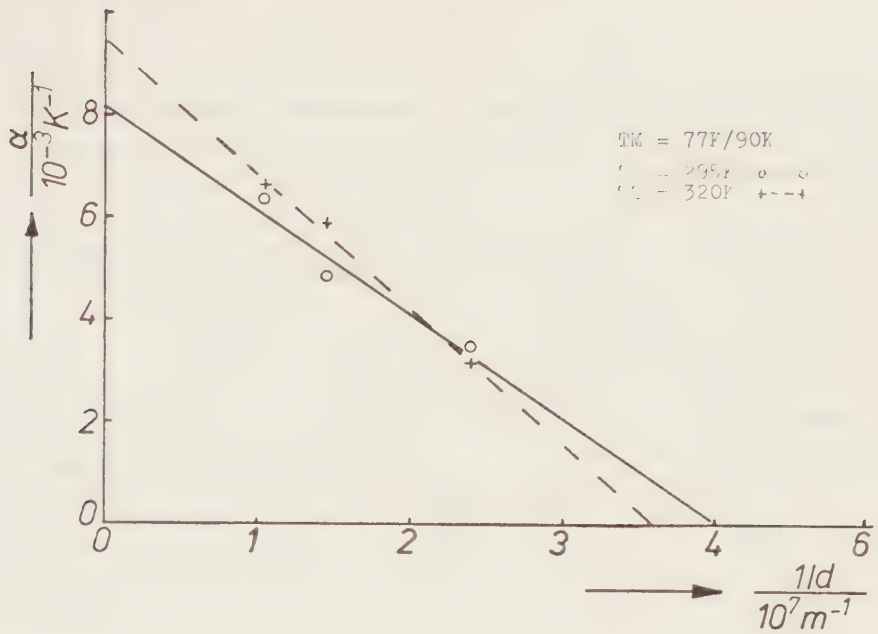


Abb. 16 Bestimmung charakteristischer Filmgrößen aus den Messungen des Widerstandstemperaturkoeffizienten mit Hilfe von Gl.(19), $T_A = 295K$

Die für die verschiedenen Aufdampftemperaturen, Temperungszustände und Meßbereiche ermittelten Parameter sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4: α_o , α_o' und $(1-p) \cdot l_o$ nach Gl. (19)

a) A u f d a m p f t e m p e r a t u r 90 K

Temperungsstufe	TT = 90 K	TT = 295 K	TT = 320 K
Meßtemperatur T_M [K]	77/90	77/90 273/285	77/90 273/285
$\alpha_o [10^{-3} \cdot K^{-1}]$	0,64	10,04 3,58	11,81 3,53
$(1-p) \cdot l_o [\text{\AA}]$	183	429 514	566 448
$\alpha_o' [10^{-3} \cdot K^{-1}]$	-	3,58	3,56

b) A u f d a m p f t e m p e r a t u r 295 K

$\alpha_o [10^{-3} \cdot K^{-1}]$	-	8,31 3,01	9,45 3,24
$(1-p) \cdot l_o [\text{\AA}]$	-	573 364	640 404
$\alpha_o' [10^{-3} \cdot K^{-1}]$	-	3,10	3,20

Eine Übersicht über die Literaturwerte ausgetemperter Kupferfilme gibt Tabelle 5.

Die Übereinstimmung ist wiederum recht gut. Ebenfalls ist die Konsistenz mit den $(1-p) \cdot l_o$ -Werten, die aus dem spezifischen Widerstand gewonnen werden, gegeben. Wie bei anderen Autoren^{32, 37,39,102)} liegt die Abweichung unter 20 %. Die z. B. bei Nickel gefundenen Unterschiede²¹⁾ (55 Å bzw. 330 Å) treten bei den IB-Metallen offensichtlich nicht auf.

Tabelle 5: Literaturwerte für α_O und $(1-p) \cdot l_O$

Autor	Zitat	TM [K]	$(1-p) \cdot l_O [\text{\AA}]$	$\alpha_O [10^{-3} \text{K}^{-1}]$
K.L. Chopra et al.				
auf Glas	37	298	612 (p=0)	-
auf SiO	37	298	450 (p=0)	-
F. W. Reynolds und G. R. Stilwell	104	298	450	-
A. K. Pal et al.	35	277	379	-
W. F. Leonard und Ho-Yu Yuan	33	300	310	3,6
A. Kinbara et al.	32	273	271	-
VVR Narasimha Rao et al.	39	273	260	4,27
Kompaktes Kupfer	52	293	-	3,93
	87	293	387	-
vorliegende Arbeit				
TA = 90 K		273/285	448	3,53
TA = 295 K		273/285	404	3,24

Für verschiedene Parameter p ist in Abbildung 17 der theoretische Verlauf von $\frac{\alpha}{l_O}$ gegen $\frac{d}{l_O}$, wie er sich nach der F-S-Theorie ergibt (Gl. (19)), aufgezeichnet. Unter Verwendung der aus Gl. (16) gewonnenen l_O -Werte sind die experimentell ermittelten Werte von 6 Filmen (155 Å, 211 Å, 417 Å, 700 Å, 940 Å und 1126 Å) in 2 Temperaturstufen eingetragen.

Es zeigt sich deutlich, daß die 4 dicken Filme mit Hilfe der F-S-Theorie und $p = 0$ recht gut beschrieben werden. Für dünne Filme ist das nicht mehr der Fall, es sei denn, man nimmt eine Schichtdickenabhängigkeit von p an. Bei dünnen Filmen würde p auf 0,4 ansteigen müssen. Dies wäre erklärbar, wenn man bedenkt, daß der Anteil p der spiegelnd reflektierten Elektronen umso größer sein sollte, je glatter die Oberfläche ist. Da dicke Filme eine größere

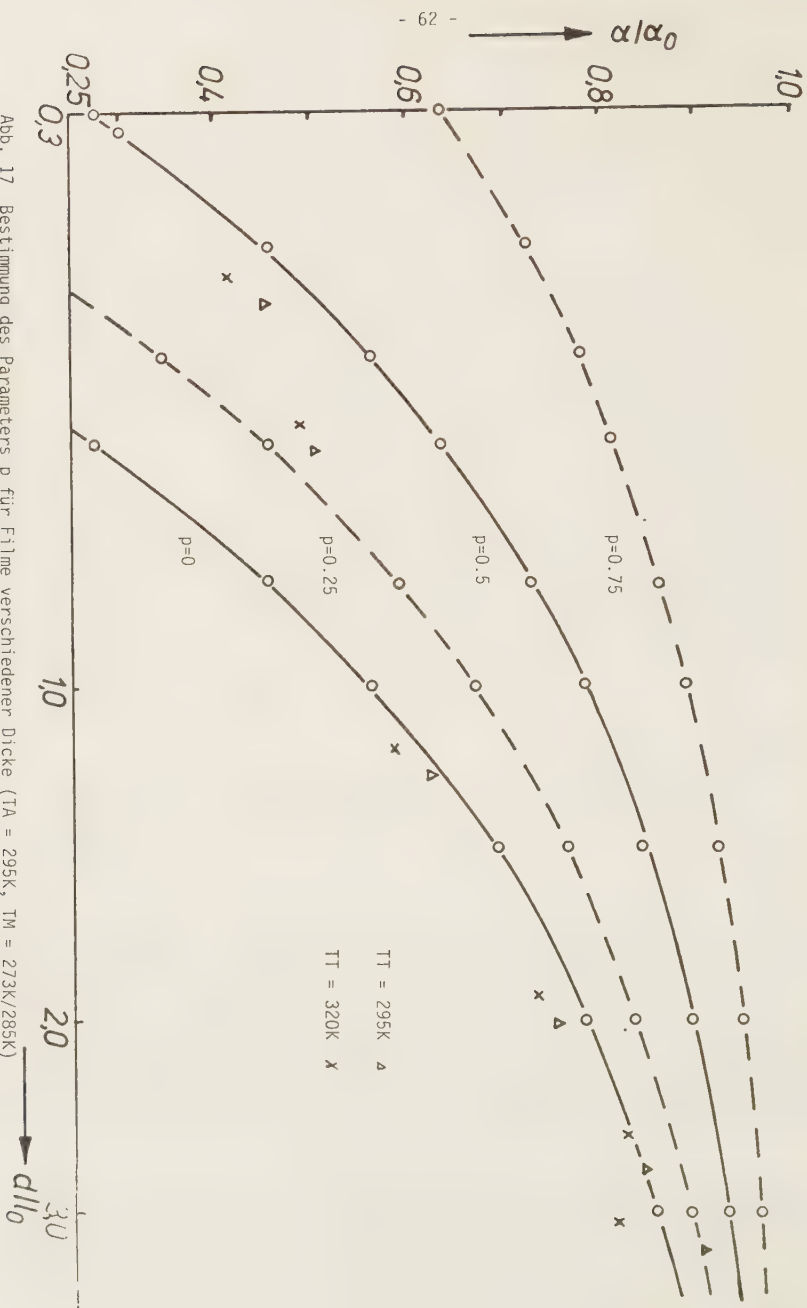


Abb. 17 Bestimmung des Parameters p für Filme verschiedener Dicke ($T_A = 295\text{ K}$, $T_M = 273\text{ K}/285\text{ K}$)

Oberfläche als dünne Filme¹¹⁸⁾ und damit eine größere Rauhgigkeit besitzen, sollte für dicke Filme p kleiner sein als für dünne.

Gegen eine solche Argumentation lassen sich jedoch zwei Einwände vorbringen:

1. Die nicht mehr mit $p = 0$ erklärbaren Widerstandstemperaturkoeffizienten gehören zu Schichtdicken, bei denen die F-S-Theorie für den spezifischen Widerstand nicht mehr gilt^{3,61)}.
2. Bei der Auswertung des spezifischen Widerstands (Kap. 7.1.1) zeigte sich, daß die aus der F-S-Theorie erhaltenen Resultate z. T. einen negativen, und damit physikalisch sinnlosen Wert für p fordern. Eine sinnvolle Erklärung lieferte dagegen die Theorie der Kristallitgrenzenstreuung. Da der WTK und der spezifische Widerstand gemäß ihrer Definition (6) eng verknüpft sind, kann man analog der Gleichung für den spezifischen Widerstand (14) auch für den WTK eine auf der Theorie der Kristallitgrenzenstreuung basierende Gleichung angeben (s. 6.2), wobei wiederum $K' \cdot (1 - p) \cdot l_0$ durch $[Z \cdot A_s + Z^+ \cdot A_s^+] \cdot l_0$ zu ersetzen wäre. Damit lassen sich die Ergebnisse ähnlich wie in 7.1.1 deuten, die Probleme mit der Interpretation der p -Werte entfallen.

Die Auswertung gemäß Gl. (21) ist in Abbildung 18 für verschiedene Temperaturen und Temperungsstufen einer Meßreihe exemplarisch wiedergegeben. Die errechneten α_0 - und α_d -Werte sind zusammen mit den α_0 -Werten aus Gl. (19) in Tabelle 6 aufgeführt.

Die mit Hilfe verschiedener Theorien, die mit unterschiedlichen Voraussetzungen arbeiten, gewonnenen α_0 -Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

Das Verhältnis von α_0 zu α_d zeigt, daß der Anteil des schichtdickenabhängigen Streuprozesses am Gesamtwert _{α_d} relativ gering ist. Bei tiefen Temperaturen ist das Verhältnis $\frac{\alpha_d}{\alpha_0}$ im allgemeinen kleiner als bei hohen Temperaturen, was mit der folgenden Überlegung leicht plausibel gemacht werden kann:

Zwischen α_d , das durch die Zahl der Streuprozesse an der Ober-

fläche bestimmt wird, und l_0 besteht in grober Vereinfachung eine Proportionalität gemäß $\alpha_d \sim l_0^2$; zwischen α_0 , für das die Streuprozesse im Filmvolumen verantwortlich sind, und l_0 läßt sich analog angeben: $\alpha_0 \sim l_0^3$. Mit sinkender Temperatur wächst l_0 näherungsweise mit $1/T$. Daraus folgt, daß α_0 beim Übergang zu tiefen Temperaturen stärker wächst als α_d , d.h. das Verhältnis $\frac{\alpha_d}{\alpha_0}$ muß kleiner werden.

Tabelle 6: α_0 , α_0' und α_d , α_d' in 10^{-3} K^{-1}

a) A u f d a m p f t e m p e r a t u r : 90 K

Temperungsstufe	TT = 90 K	TT = 295 K		TT = 320 K	
Meßtemperatur TM [K]	77/90	77/90	273/285	77/90	273/285
α_0	0,52	11,44	3,31	11,00	3,09
α_d nach Gl. (21)	0,90	1,22	0,06	2,81	1,12
α_0 nach Gl. (19)	0,64	10,04	3,58	11,81	3,53
α_0'	-	3,10		3,49	
α_d' nach Gl. (21)	-	0,64		0,47	
α_0' nach Gl. (19)	-	3,58		3,56	

b) A u f d a m p f t e m p e r a t u r : 295 K

α_0 nach Gl. (21)	-	9,41	2,84	11,40	2,90
α_d	-	0,76	0,81	0,21	0,93
α_0 nach Gl. (19)	-	8,31	3,01	9,45	3,24
α_0'	-	3,07		3,24	
α_d' nach Gl. (21)	-	0,33		0,37	
α_0' nach Gl. (19)	-	3,10		3,20	

Vergleichswerte in der Literatur finden sich nur für Nickelfilme²³⁾. Hier ist bei 273 K $\frac{\alpha_d}{\alpha_0}$ ungefähr 0,27. Bis auf eine Ausnahme bewegen sich die vergleichbaren Werte für dieses Verhältnis in der vorliegenden Arbeit zwischen 0,29 und 0,36.

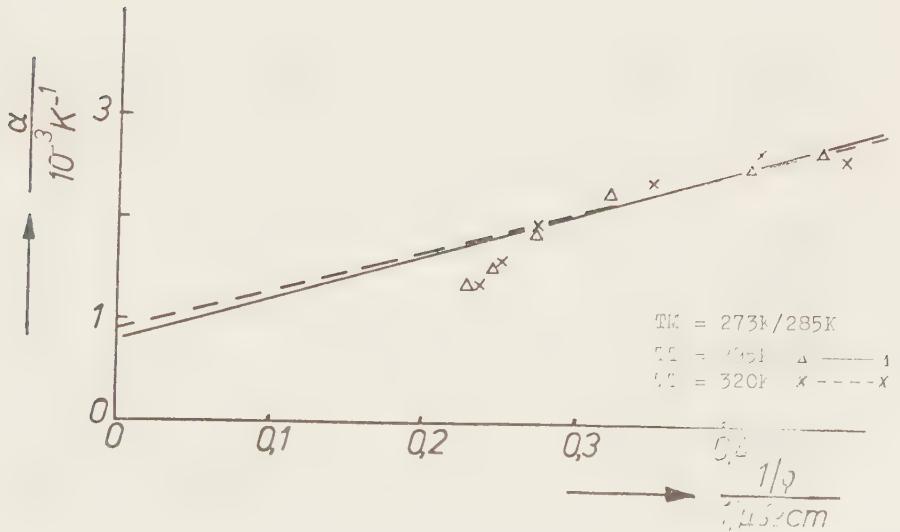
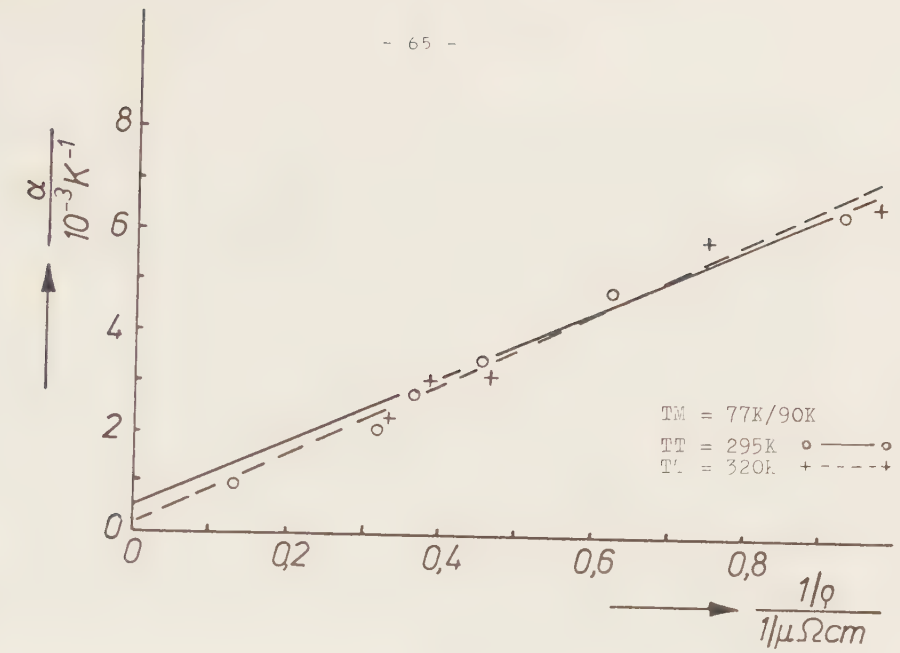


Abb. 18 Untersuchung des Widerstandstemperaturkoeffizienten mit Hilfe der Nordheim-Gorter-Regel für Al-Mn- und Al-Ge-Legierungen

7.2.3 Temperaturabhängigkeit des WTK

Wenn man die beiden Werte des WTK für die zwei Temperaturbereiche miteinander verbindet, so erhält man je nach Filmdicke Geraden verschiedener Steigung (siehe Abbildung 19). Dies zeigt eine Schichtdickenabhängigkeit der Temperaturabhängigkeit des WTK an.

Überraschenderweise schneiden sich die Geraden für einen Temperaturzustand und eine Meßreihe jeweils in einem eng begrenzten Temperaturintervall. Zur näheren Untersuchung werden die durch zwei Meßpunkte festgelegten Geradengleichungen der Verbindungslinien bestimmt. Anschließend schneidet man alle Geraden, wobei man die Geraden benachbarter Schichtdicken nicht berücksichtigt, da sich bei der Berechnung dieses Schnittpunktes Meßfehler besonders stark bemerkbar machen können. Aus den Schnittpunktstemperaturen T_S wird dann der Mittelwert $\overline{T_S}$ und die analog Gl. (45) definierte Streuung D_{T_S} bestimmt

$$D_{T_S} = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (T_{S_i} - \overline{T_S})^2}{n} \right)^{1/2} \quad (45a)$$

Bei den in Tabelle 7 angegebenen Ergebnissen fällt zum einen auf, daß T_S in allen vier Fällen fast denselben Wert besitzt und daß sich zum anderen vor allem für hochgetemperte Filme ein sehr enges Schnittintervall errechnet.

Tabelle 7: Schnittpunkte der Verbindungsgeraden $\alpha = f(T)$

Aufdampf- temperatur TA [K]	90		295	
Temperungs- temperatur TT [K]	295	320	295	320
mittlere Schnitt- punktstemperatur T_S [K]	354	327	372	365
D_{T_S} [K]	30	9	26	11

Da in der Literatur keine Werte des WTK für kompaktes Material

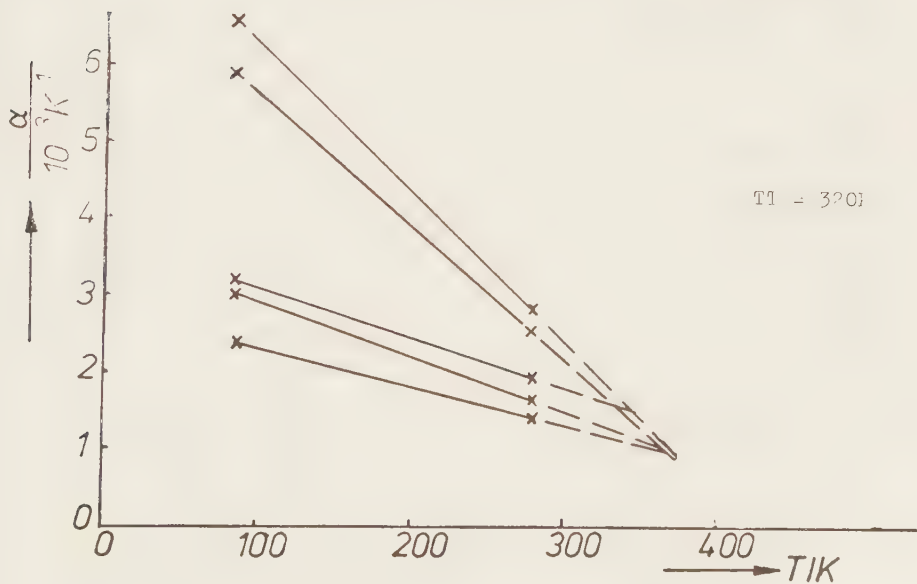
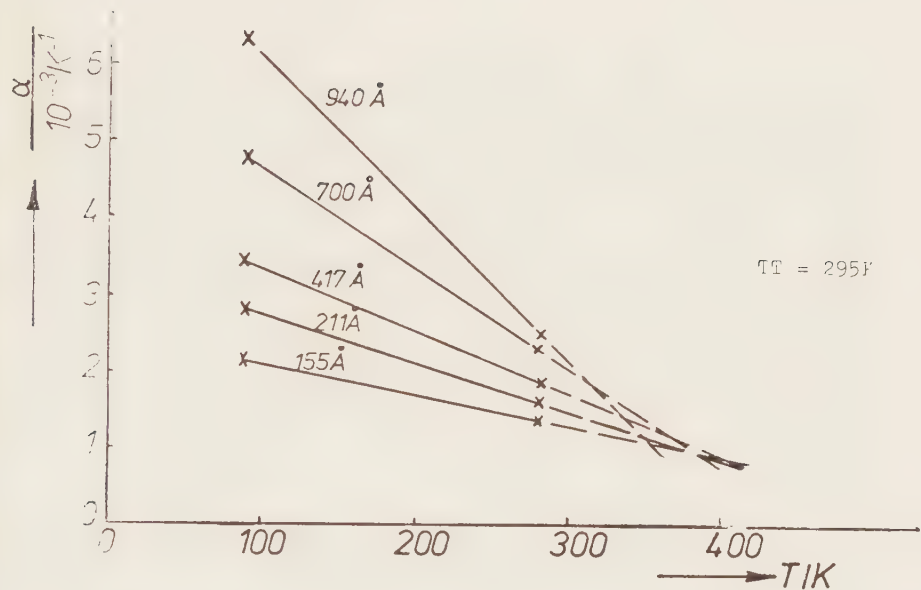


Abb. 19 Temperaturabhängigkeit des Widerstandstemperaturkoeffizienten für verschiedene Schichtdicken ($T_A = 295\text{ K}$)

im Bereich 77 K/90 K verfügbar sind, ist ein Vergleich der Filme mit kompaktem Material leider nicht möglich. Inwieweit der berechnete Schnittpunkt eine physikalische Bedeutung besitzt, bleibt unklar. Eine Gegenüberstellung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt dünner Kupferfilme¹⁰⁷⁾ (933 K) oder mit anderen Größen erbrachte keinen sinnvollen Zusammenhang. Bei der Schnittpunkttemperatur sollten Filme beliebiger Schichtdicke den gleichen Wert für α besitzen, d.h. bei dieser Temperatur wäre der schichtdickenabhängige Term vernachlässigbar, also $l_0 \ll d$. Dafür ist jedoch die Temperatur von 350 K zu gering. Es ist aber anzunehmen, daß der wahre Verlauf der Kurven $\alpha = f(T)$ durch die Verbindungsgerade zweier Meßpunkte nicht ausreichend gut genähert wird. Ein hyperbelartiger Verlauf der einzelnen Kurven erscheint wahrscheinlicher, da dann z. B. negative Werte des WTK für hohe Temperaturen, wie sie sich bei Verlängerung der Verbindungsgeraden ergeben, ausgeschlossen sind. Ob sich für die Hyperbeläste ein gemeinsamer Schnittpunkt ergibt, bleibt fraglich. Falls ein solcher Schnittpunkt vorhanden wäre, müßte er zu viel höheren Temperaturen hin verschoben sein, so daß dann die Bedingung $l_0 \ll d$ gelten würde.

7.2.4 Temperungsabhängigkeit des WTK

Die Temperungsabhängigkeit des WTK liefert keine grundsätzlich neuen Informationen, sie untermauert nur die Aussagen, die sich aus den Änderungen des spezifischen Widerstands bei der Temperung ergeben.

- a) Die Temperung von 90 K auf 295 K vergrößert den WTK bis um den Faktor 15 (s. durchgezogene Linien in Abbildung 20 unten). Ein Zusammenhang zwischen α und der Schichtdicke, der bei der Temperungstemperatur von 90 K kaum erkennbar ist, wird deutlich. Die Werte des WTK für mittlere und hohe Schichtdicken liegen in der Größenordnung der Werte des kompakten Materials.

Daraus läßt sich wieder schließen, daß die Filme zuerst nahezu ungeordnet waren, denn nur so lassen sich die deutlichen Abweichungen bei der Zuordnung zwischen der Schichtdicke und dem WTK erklären. Die Temperung bei 295 K bewirkt ein Ausheilen der Fehler und schafft einen relativ hohen Ordnungsgrad.

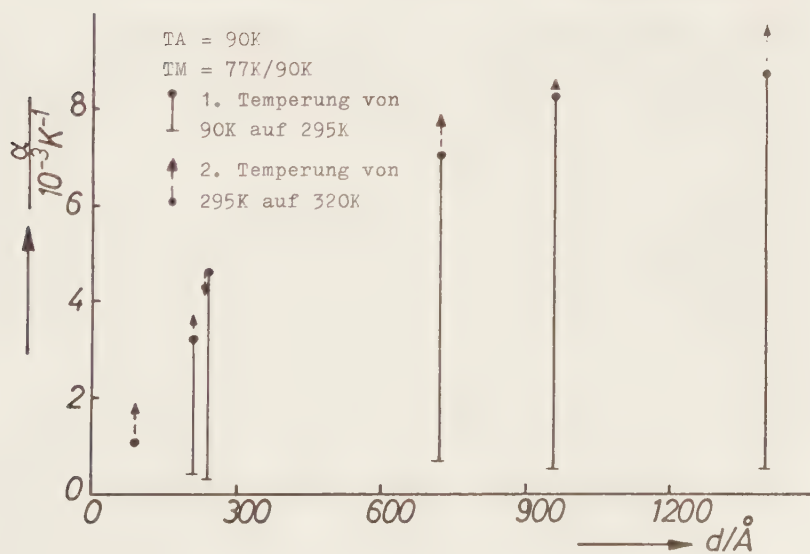
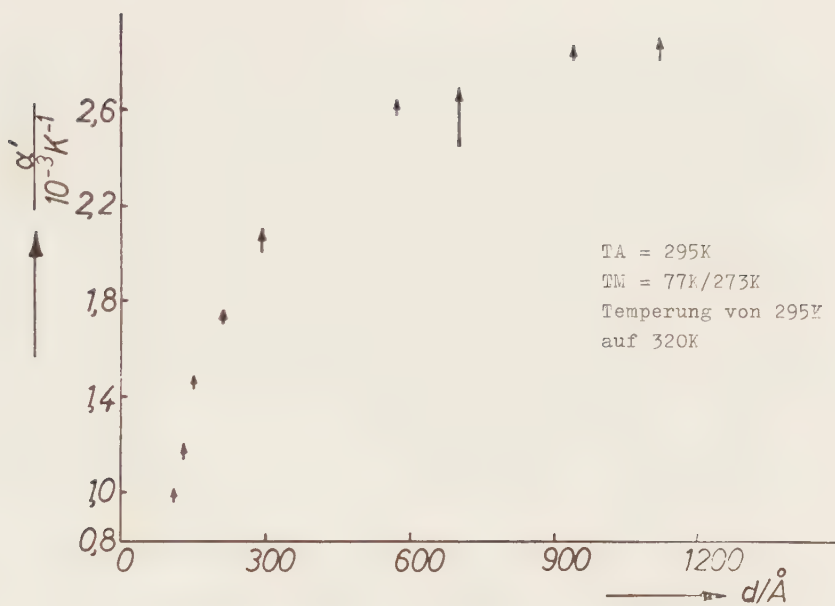


Abb. 20 Temperaturabhängigkeit des Widerstandstemperaturkoeffizienten

b) Beim zweiten Temperungsschritt von 295 K auf 320 K werden eventuell noch vorhandene Unregelmäßigkeiten bezüglich des Zusammenhangs von α und der Schichtdicke beseitigt oder zumindest verkleinert (gestrichelte Linie in Abb. 20 unten vom Punkt zum Pfeil; bzw. Abb. 20 oben). Die Änderungen sind nicht mehr viel größer als 10 % und der Wert des WTK nähert sich dem des kompakten Materials nochmals.

Es wird also der Ordnungsgrad wiederum erhöht und zwar je stärker umso größer die Fehlstellenkonzentration nach der ersten Temperung noch war.

7.3 Thermokraft

7.3.1 Temperaturabhängigkeit der Thermokraft

Für die absolute Thermokraft des kompakten Materials ist die Abhängigkeit von der Temperatur bekannt⁷⁸⁾ (s. Abb. 7). Auch für Filme wurden Untersuchungen des Temperaturverlaufs vorgenommen^{30,32)}. Aufgrund der dort gefundenen Ergebnisse scheinen drei

Temperaturbereiche interessant:

- a) 50 K - 70 K; da hier das Maximum des Phonon-Drag-Peaks liegen sollte.
- b) 100 K - 120 K; hier besitzt die Kurve $S = f(d)$ ein relatives Minimum.
- c) 250 K - 300 K; die Phonon-Drag-Thermokraft sollte hier verschwinden⁷⁹⁾, so daß $S = S_D$.

Aus experimentellen Gründen (die Badflüssigkeiten zur Temperierung sollen leicht zu handhaben sein) und um den Anschluß an andere Messungen^{2,3,101)} zu haben, werden folgende Bereiche, die relativ nahe bei den oben genannten liegen, gewählt:

- a) 77 K - 79 K
- b) 88 K - 90 K
- c) 273 K - 275 K.

Für 4 verschiedene Filme ($T_A = 295$ K) in zwei Temperungsstufen ($T_T = 295$ K, $T_T = 320$ K) sind die Meßpunkte in Abbildung 21 dar-

gestellt. Die Geraden zwischen den Meßpunkten sind also keine Meßgeraden, sondern lediglich Verbindungslinien. In allen Fällen gilt $S(273) > S(77) > S(90)$. Der für die Schichtdicke und den Temperungszustand unterschiedliche Verlauf wird in den entsprechenden Kapiteln (7.3.2, 7.3.3, 7.3.6.2) diskutiert.

Die Temperaturabhängigkeit der bei 90 K aufgedampften Filme (Abbildung 22) zeigt keine großen Unterschiede zu den bei 295 K hergestellten. Die Thermokraft ist lediglich geringer, beim 1400 Å-Film (Kreise) ($T_A = 295$ K) vermindert sich die Thermokraft beim Erwärmen von 77 K auf 90 K nur unmerklich. Die Temperung führt bei allen Filmen zu einem ausgeprägteren Verlauf, während bei der in Abb. 21 wiedergegebenen Darstellung die Temperung den Kurvenverlauf abflacht.

7.3.2 Temperungsabhängigkeit der Thermokraft

Im Gegensatz zu den geringen Änderungen des Widerstands und des WTK beim Tempern von 295 K auf 320 K (s. 7.1.3, 7.2.4) ist für die Thermokraft ein viel deutlicherer Effekt zu registrieren (Abbildung 23 und 24 oben).

Besonders gut läßt sich dieser Effekt bei der Meßtemperatur von 273 K für die erste Meßreihe mit $T_A = 295$ K beobachten (Abb. 23 oben). Während die Ausgangswerte noch stark streuen, lassen sich die Pfeilspitzen, die den Endwert symbolisieren, leicht mit einer sinnvollen Kurve verbinden. Nur der 571-Å-Film (gestrichelt gezeichnet) fällt heraus.

Schwieriger wird die Deutung bei tiefer Temperatur ($T_M = 77$ K) und dünnen Filmen ($d < 250$ Å) (s. Abb. 23 unten). Das Widerstandsverhalten liefert keine Hinweise auf Störungen in diesen Filmen. Eine sinnvolle Auswertung (7.3.3) ist nur möglich, wenn man die Filme zu 150 Å und 211 Å im hochgetemperten Zustand nicht mehr berücksichtigt.

Daß die Temperung von 90 K auf 295 K eine deutliche Änderung der

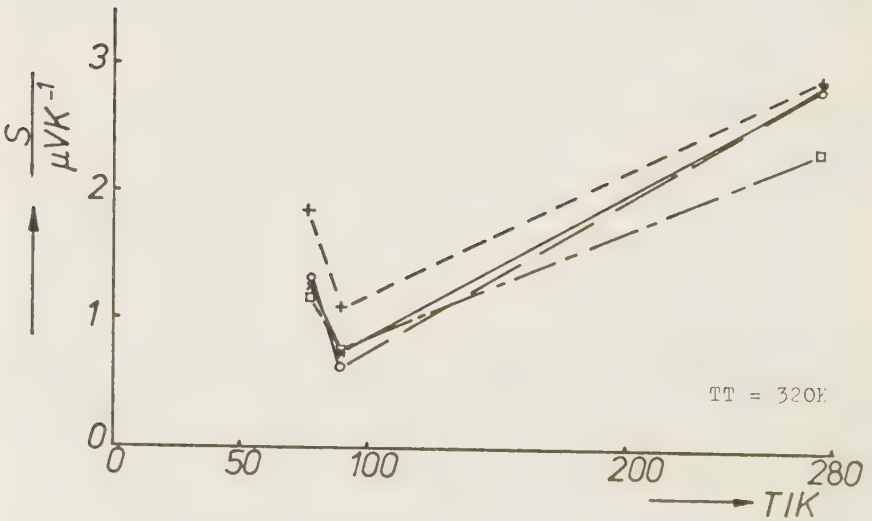
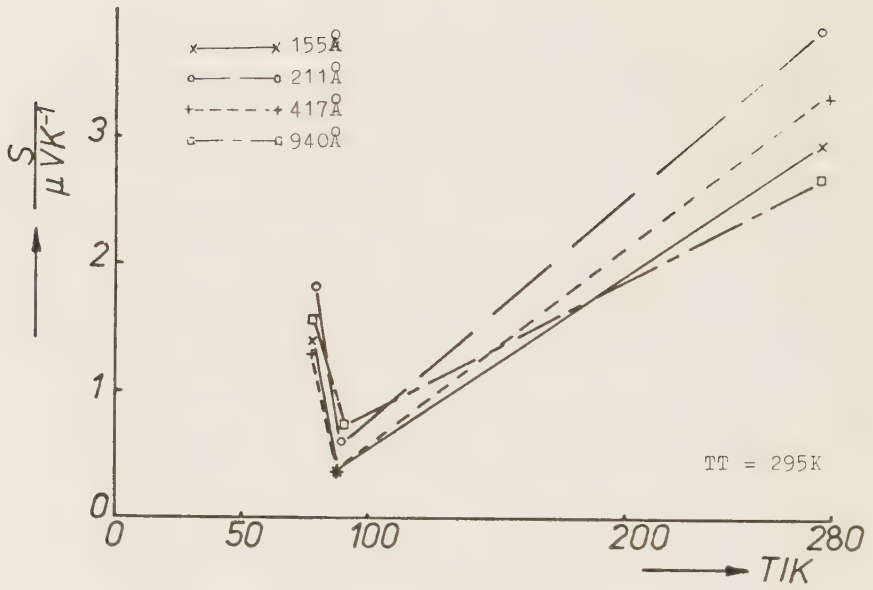


Abb. 21 Temperaturabhängigkeit der Thermokraft für vier bei 295K aufgedampfte Filme verschiedener Dicke

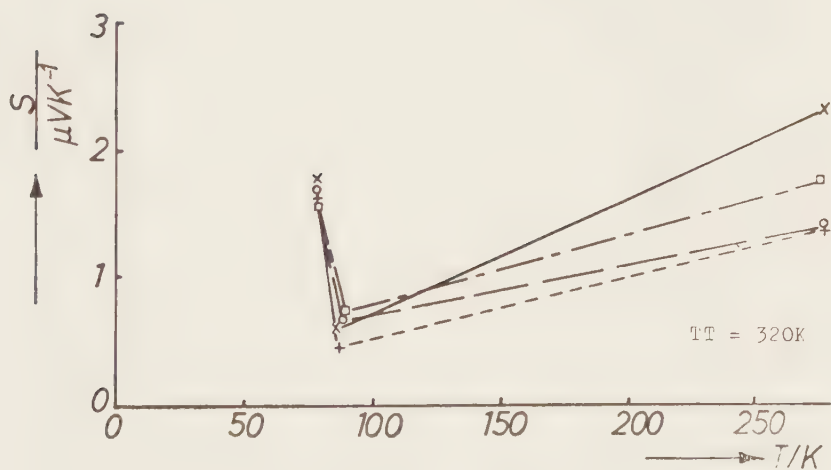
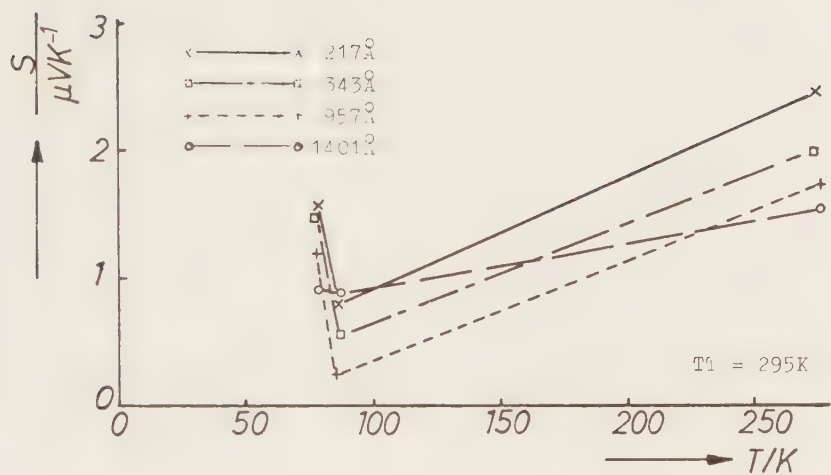


Abb. 22 Temperaturabhängigkeit der Thermokraft für vier bei 90K aufgedampfte Filme unterschiedlicher Dicke

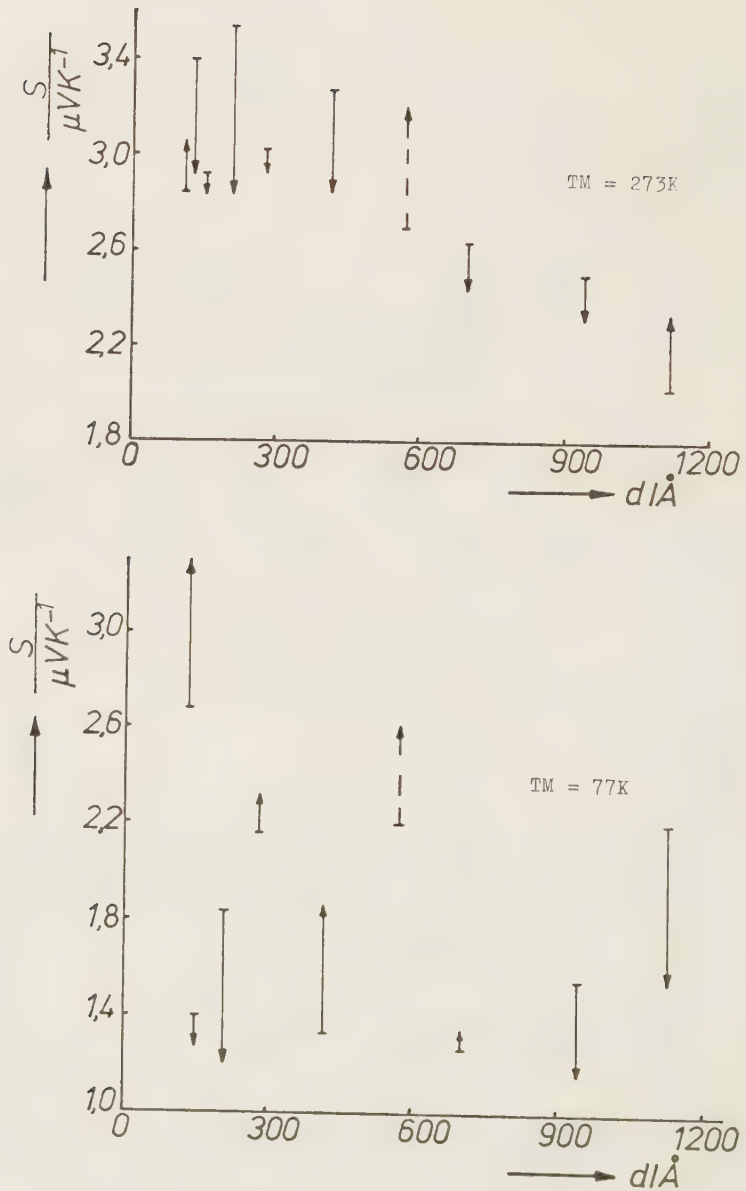
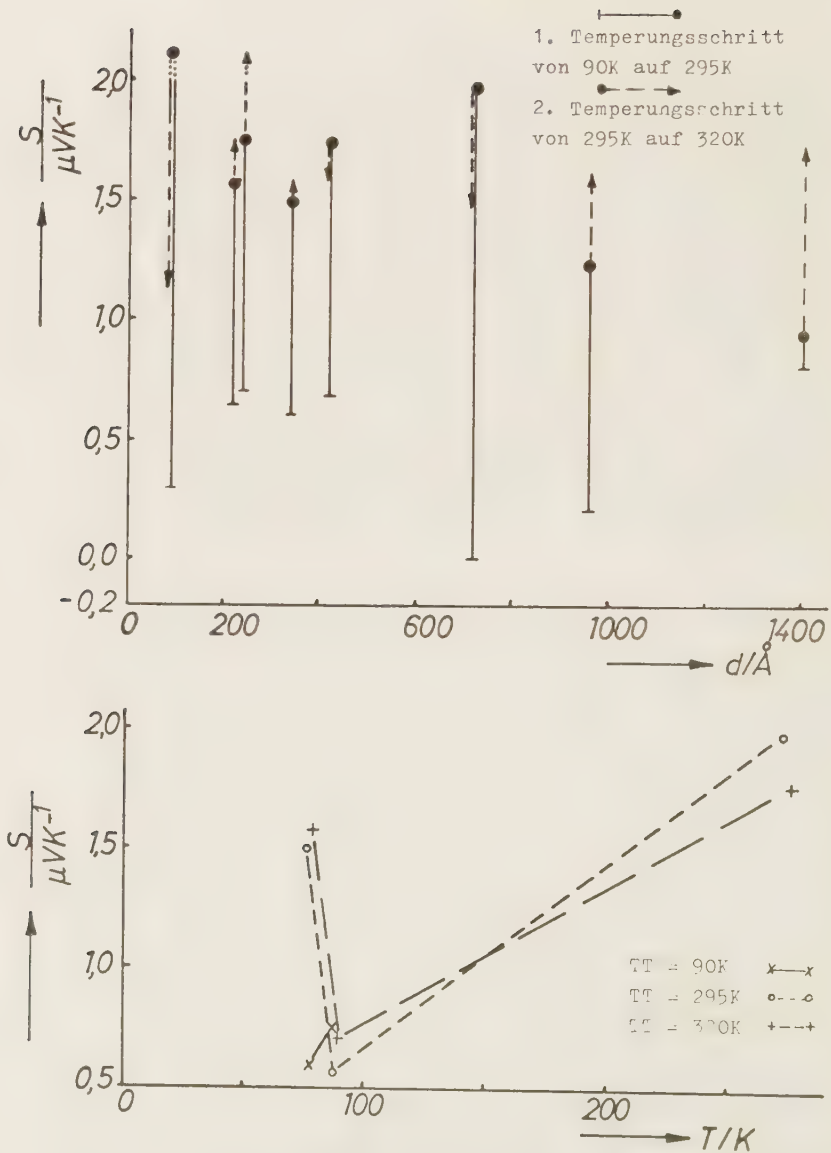


Abb. 23 Thermokraftänderung der bei 295K aufgedampften Filme durch die Temperung von 295K auf 320K

Thermokraft hervorruft, überrascht nicht (Abbildung 24 oben, durchgezogene Linie vom Querstrich zum Punkt). Jedoch fällt auf, daß auch der zweite Temperungsschritt von 295 K auf 320 K (gestrichelt gezeichnet, vom Punkt zum Pfeil) die Thermokraft und damit die Kristallstruktur der bei 90 K aufgedampften Filme nochmals stark ändert ($T_M = 77$ K). Zwar ist zwischen 200 Å und 600 Å dieser zweite Temperungseffekt gering (der Film mit $d = 240$ Å zeigt offensichtlich bei diesem Schritt eine Anomalie), bei sehr dünnen und dicken Filmen dagegen sind auch hier deutliche Veränderungen sichtbar. Die Tendenz führt jeweils bei der zweiten Temperung zu einem Angleichen der Thermokraftwerte, so daß die Schwankungen bei der Schichtdickenabhängigkeit merklich abnehmen. Für Eistemperatur nimmt bei dieser Meßreihe die Thermokraft aller Filme beim Tempern ab (durchschnittlich um $0,35 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$), wobei, ähnlich wie bei ρ und α , die etwas unterschiedliche Abnahme zu einer klareren Schichtdickenabhängigkeit führt.

In Abbildung 24 (unten) ist der gesamte Thermokraftverlauf während einer Meßreihe exemplarisch für einen Film gezeichnet. Die beiden gestrichelten Kurven für $T_T = 295$ K (Kreise) und $T_T = 320$ K (Kreuze) sind aus Kap. 7.3.1 bekannt; ihre Meßpunkte liegen ähnlich, wie es der Verlauf der Thermokraft für kompaktes Material (Abb. 7) erwarten läßt. Überraschend ist dagegen das Verhalten bei $T_T = 90$ K (durchgezogene Linie). Hier liegt die Thermokraft für $T_M = 77$ K deutlich unter dem zu erwartenden Wert, sie besitzt nur etwa die Größe der Diffusionsthermokraft. Dies deckt sich mit Beobachtungen von Wiebking³⁰⁾, der bei Cu-Filmen, die bei 5 K aufgedampft wurden, den Phonon-Drag-Peak beim Erwärmen und Messen auf 100 K nicht findet. Erst eine Temperung oberhalb 250 K führt zu einer Ausbildung des Peaks, allerdings nicht in der Größe, wie sie hier festgestellt wird. Dies dürfte an der höheren Aufdampftemperatur liegen. Die Übereinstimmung beschränkt sich nicht nur auf das Verhalten bei 77 K, sondern ist im gesamten Temperungsverhalten gegeben. Das "Einfrieren" des Phonon-Drag-Peaks könnte vielleicht helfen, eine Frage zu klären, die in neueren theoretischen Arbeiten^{126,127)} auftaucht. Die Autoren berechnen den Anteil, den Elektron-Phonon-Stöße höherer Ordnung zur Diffusionsthermokraft liefern, und finden, daß im Be-



reich von $0,08 \leq \frac{T}{T_0} \leq 0,3$ (für Kupfer also $27 \text{ K} < T < 100 \text{ K}$) ein zusätzlicher Beitrag zu dem S_D zu erwarten ist, das in Abb. 7 dargestellt ist, ohne daß dieser Streuprozess den Widerstand merklich ändert. Das Problem besteht darin, diesen Term experimentell von der Phonon-Drag-Thermokraft zu trennen. Wenn es gelingt, die Phonon-Drag-Thermokraft "einzufrieren", ohne dabei die Stoßprozesse höherer Ordnung auszuschalten, müßte eine experimentelle Überprüfung der theoretischen Voraussage dieses wahrscheinlich kleinen, aber meßbaren Effekts möglich sein.

Die Untersuchungen anderer Autoren über das Temperungsverhalten aufgedampfter Edelmetallfilme stimmen sowohl im 77 K-Bereich^{32, 33, 115, 116} als auch im 273 K-Bereich^{32, 33, 38, 115, 116} mit den hier beschriebenen Ergebnissen überein.

Im Widerspruch dazu stehen Nordheim-Gorter-Untersuchungen (s. 7.3.3.2) und theoretische Überlegungen über den Einfluß von Verunreinigungen¹²² und Gitterfehlern^{117, 125}, in denen gezeigt wird, daß diese die Thermokraft von Kupfer vermindern. Da durchs Tempern die Zahl der Störungen reduziert wird, müßte S wachsen, dies wird jedoch bei $T > 273 \text{ K}$ i.a. nicht beobachtet.

7.3.3 Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft bei 273 K

7.3.3.1 Auswertung nach vereinfachter F-S-Theorie

Gemäß Gl. (32) sind in Abbildung 25 für $T_A = 295 \text{ K}$ und in Abbildung 26 für $T_A = 90 \text{ K}$ die Meßwerte S_D^F als Funktion des Reziprokwertes der Schichtdicke aufgetragen. Die Berechnung der wahrscheinlichsten Gerade liefert aus dem Achsenabschnitt und der Steigung und den Gl. (28a) und (9c) die in Tabelle 8 angegebenen Werte für S_D^O und $U \cdot l_0$.

Die für S_D^O errechneten Werte erwartet man im Bereich des Thermokraftwertes für kompaktes Material^{75, 78, 81}, also in der Nähe von $1,3 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ bis $1,6 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$. Für die Meßreihe mit $T_A = 90 \text{ K}$ liegt das Ergebnis in dem erwarteten Bereich, für $T_A = 295 \text{ K}$ dagegen erheblich darüber. Daß bei Zimmertemperatur kondensierte

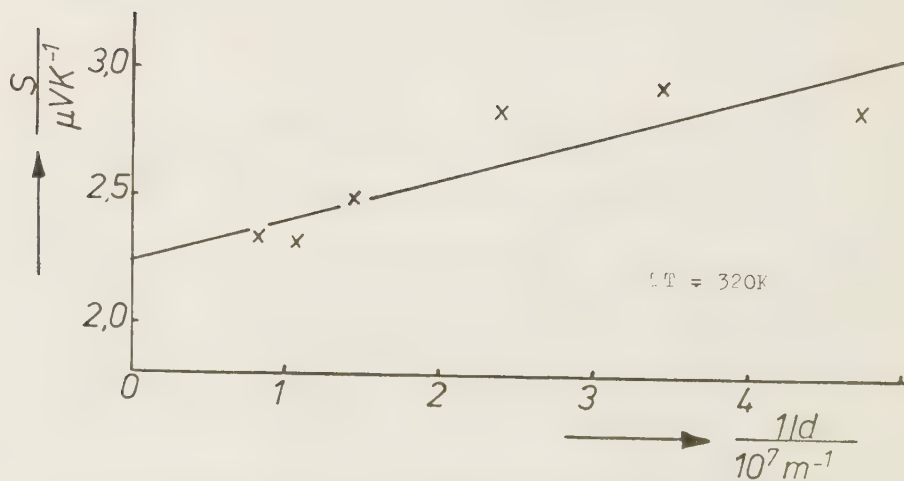
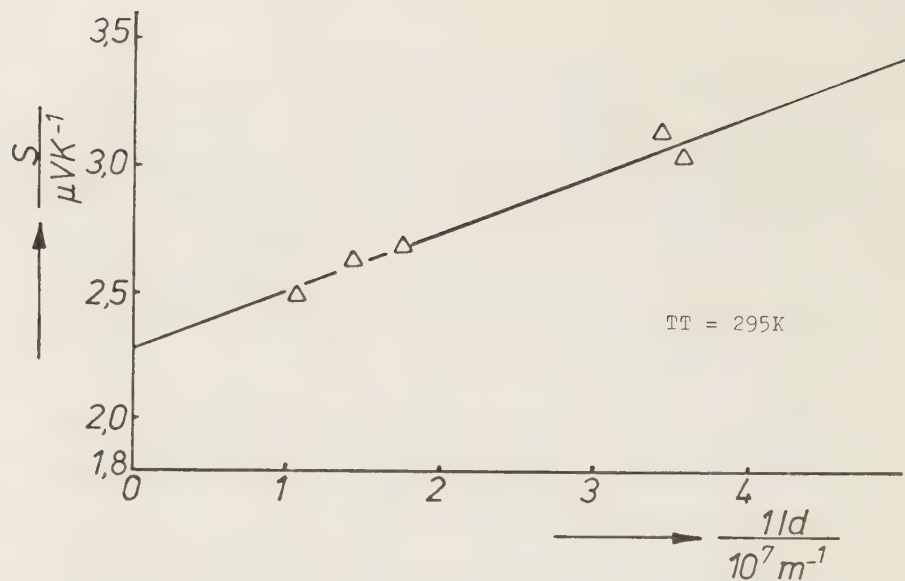


Abb. 25 Thermokraft als Funktion von $\frac{1}{d}$ für bei 295K aufgedampfte Filme bei einer Meßtemperatur von 273K

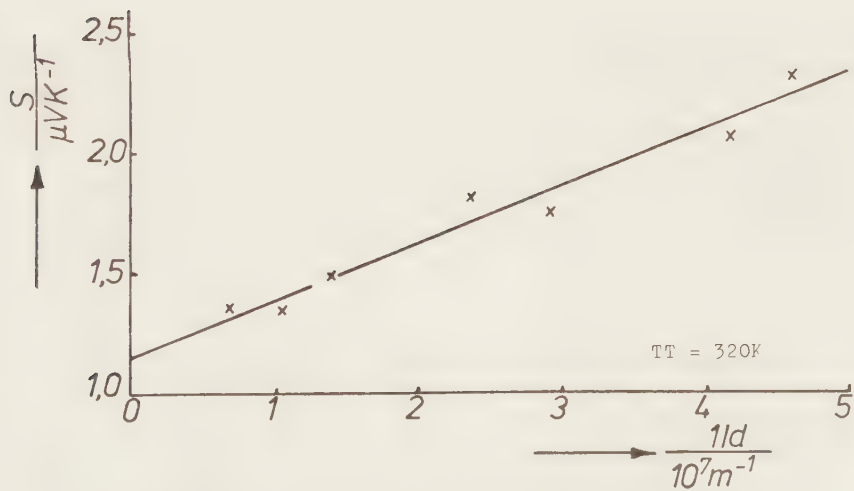
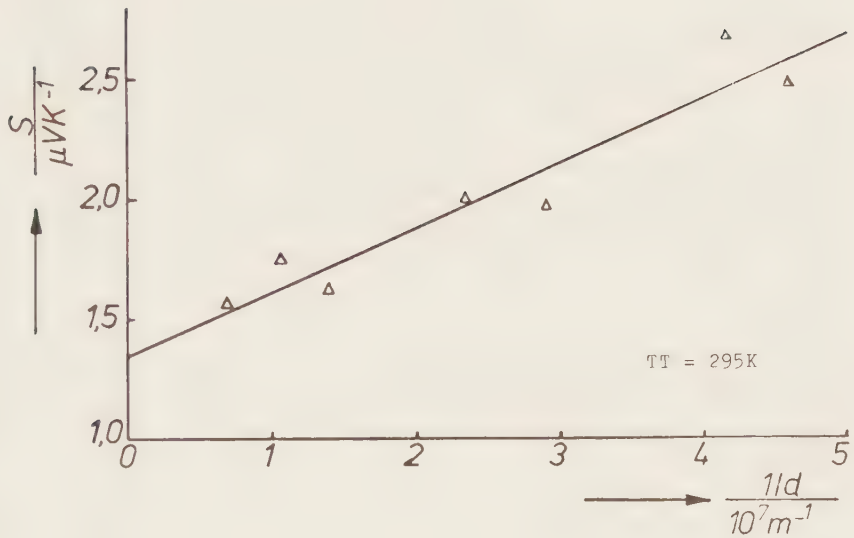


Abb. 26 Thermokraft als Funktion von $\frac{1}{d}$ für bei 90K aufgedampfte Filme bei einer Meßtemperatur von 273K

Tabelle 8: S_D^O und $U \cdot l_O$ gemäß Gl. (32)
und S_D^O und S_D^d gemäß Gl. (36)

Aufdampftemperatur TA [K]			90		295	
Temperungstemperatur TT [K]			295	320	295	320
S_D^O	nach Gl. (32)	$[\mu V \cdot K^{-1}]$	1,35	1,16	2,29	2,25
$U \cdot l_O$	nach Gl. (32)	$[\bar{A}]$	652	570	545	380
S_D^O	nach Gl. (36)	$[\mu V \cdot K^{-1}]$	1,31	1,31	2,39	2,30
S_D^d	nach Gl. (36)	$[\mu V \cdot K^{-1}]$	2,82	2,10	3,57	3,27

Filme eine höhere Thermokraft als kompaktes Material haben, finden auch Savornin¹²⁸⁾ und Wiebking³⁰⁾ für Ag- bzw. Cu- und Ag-Filme.

In einer neueren Arbeit¹¹⁵⁾, die den Einfluß der Aufdampftemperatur auf die Thermokraft dünner Kupferfilme untersucht, findet Chopra, daß die Thermokraft umso größer ist, je niedriger man die Aufdampftemperatur wählt. Da jedoch die Reinheit der Filme (Aufdampfdruck $> 1 \cdot 10^{-4}$ Pa) höheren Ansprüchen nicht genügt, muß mit einer so großen Fehlstellenkonzentration gerechnet werden, daß ein Vergleich mit der vorliegenden Arbeit nicht möglich ist.

7.3.3.2 Auswertung mit der Nordheim-Gorter-Regel

Um S_D^O und S_D^d nach Gl. (36) berechnen zu können, wird in diesem Fall S_D^F als Funktion von $1/\rho$ aufgetragen (Abbildungen 27 und 28). Die eingezeichneten Geraden ergeben sich als berechnete wahrscheinlichste Geraden, die durch die Meßpunkte bestimmt werden. Mit ρ_O aus Tabelle 1 erhält man die in Tabelle 8 zusammengestellten S_D^O und S_D^d .

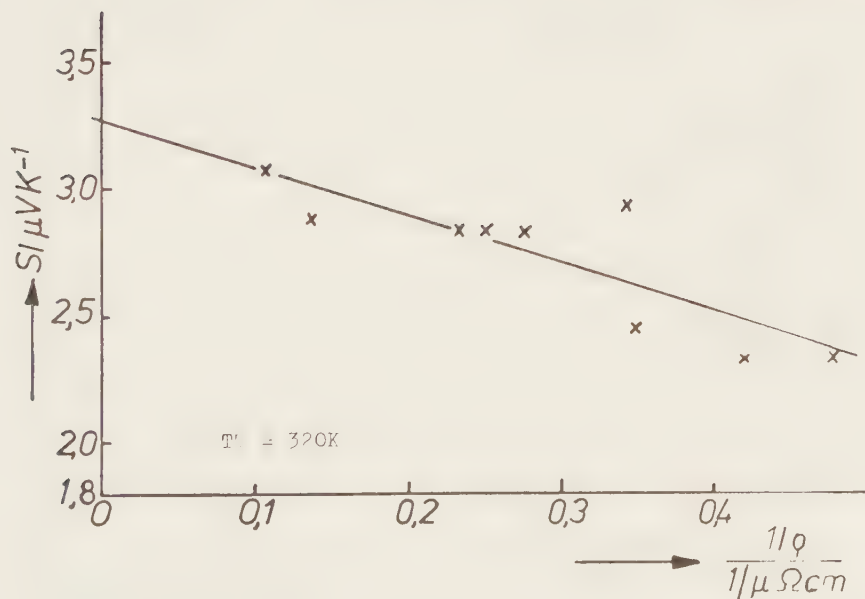
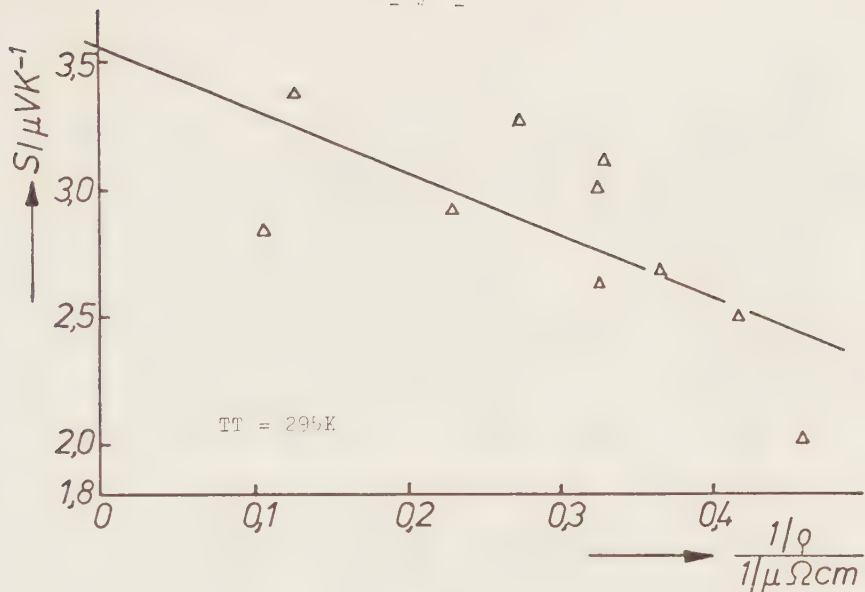


Abb. 27 Auswertung der Thermokraftmessungen nach der Nordheim-Gorter-Regel ($T_A = 295\text{K}$, $T_M = 273\text{K}$)

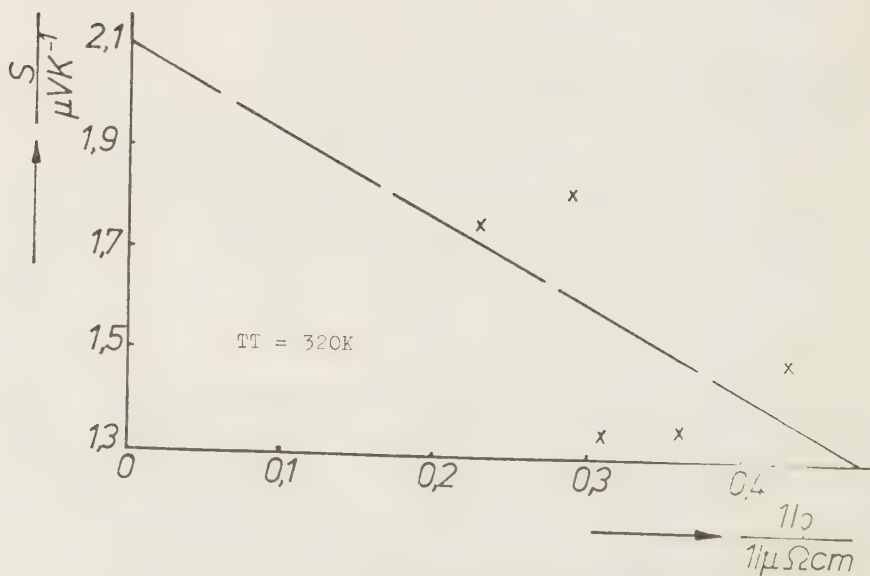
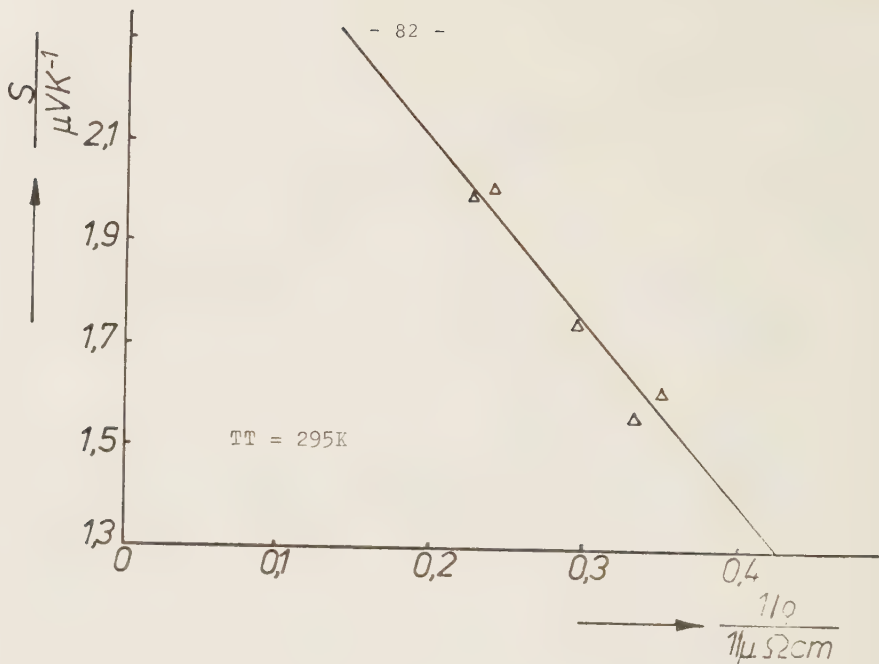


Abb. 28 Auswertung der Thermokraft nach der Nordheim-Gorter-Regel ($T_A = 90\text{K}$, $T_M = 273\text{K}$)

S_D^d wird z. B. von Leonard³⁴⁾ und Kinbara³²⁾ mit $1,3 \mu V.K^{-1}$ bzw. $2,2 \mu V.K^{-1}$ ermittelt, liegt also bei anderen Autoren in ähnlicher Größenordnung. Die Übereinstimmung der S_D^O -Werte mit den nach Gl. (32) gewonnenen Ergebnissen ist sehr gut. Da die durch Gl. (36) ermittelten S_D^O -Werte nicht die Anwendbarkeit der F-S-Theorie auf die Thermokraft implizieren, also unter allgemeineren Bedingungen ermittelt werden, wird im weiteren mit diesen Werten gerechnet.

Nach der Temperung hat sich S_D^O praktisch nicht verändert, dagegen hat S_D^d merklich abgenommen.

In S_D^O ist die Thermokraft des reinen kompakten Materials S_D^k und die durch Verunreinigung und Gitterfehler hervorgerufene Thermokraft S_D^I zusammengefaßt. Nordheim-Gorter-Untersuchungen an Kupferlegierungen, wobei nichtmagnetische Bestandteile zugefügt werden (Zn, Ga, Ge, As), was den Erscheinungen beim Auftreten von Restwiderständen durch Verunreinigungen und Gitterfehlern am besten entspricht, zeigen Thermokräfte von $-0,15 \mu V.K^{-1}$ bis zu $-0,90 \mu V.K^{-1}$ für den zulegierten Bestandteil¹⁰⁹⁾. Auch andere Autoren^{120,121)} messen so die durch Verunreinigungen und Gitterfehler hervorgerufene Thermokraft S_D^I in Edelmetallen und finden ähnliche Werte.

Thermokräfte dieser Größe sollten beim Tempern verschwinden, sofern sie auf Gitterfehler zurückzuführen sind. Da S_D^O beim Tempern unverändert bleibt, folgt aus den Ergebnissen, daß sich die Störstellenkonzentration beim Tempern nicht ändert, wahrscheinlich weil die Filme aufgrund ihrer Herstellungsbedingungen wenig Gitterfehler und desorbierbare Verunreinigungen enthalten, ihr Verschwinden oder ihre Reduzierung beim Tempern also vernachlässigbar ist (bezüglich S_D^O).

Der Temperungseffekt auf die Thermokraft S_D beruht somit ausschließlich auf einer Abnahme der Zahl der Streuprozesse an Kristallgrenzen. Da die Oberfläche durch die Temperung nur minimal verändert wird, kann die Verkleinerung von S_D^d nur auf eine Verminderung von inneren Kristallgrenzen zurückzuführen sein. Dies spricht für die Richtigkeit der Theorie der Kristallitgrenzen.

zenstreuung nach Wißmann^{60,61)} bzw. Mayadas und Shatzkes⁵⁹⁾ und zeigt, daß die Ergebnisse-Chopras¹¹⁵⁾, der ein Kristallwachstum erst bei einer Temperungstemperatur oberhalb von 495 K findet, für Filme großer Reinheit nicht stimmen können.

Andere Autoren^{32,33,36,38)} versuchen eine Auswertung nach Nordheim-Gorter unter der Annahme, daß noch weitere Streuprozesse Thermokraftbeiträge liefern (z.B. Verunreinigungen, Gitterfehler, Restwiderstände, die beim Tempern verschwinden, u.ä.) und daß diese von S_D^O zu trennen sind. Da die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denen der oben zitierten Autoren und mit denen anderer Arbeitsgruppen^{26,29,39,112)} in Kapitel 7.3.5 verglichen werden sollen, wird hier kurz deren Arbeitsweise geschildert:

Die Bestimmung der Thermokraft des Films erfolgt nicht durch Messen der absoluten Thermokraft. Kinbara et al.³²⁾, VVR Narasimha Rao et al.³⁹⁾ und Angus¹¹²⁾ ermitteln die Thermokraftdifferenz zwischen dem Film und einem Kupferdraht, wobei die Annahme gemacht wird, daß die Störstellenkonzentration im Draht und im getemperten Film gleich ist.

Leonard^{33,34)} mißt die elektrischen Größen getemperter und ungetemperter Filme, wobei er voraussetzt, daß durch das Tempern die durch Gitterfehler hervorgerufenen Streuprozesse verschwunden sind, sobald der spezifische Widerstand ein Minimum erreicht. Dann wird ebenfalls die Differenz der Thermokraft zwischen Film und Draht bestimmt. Ähnlich geht auch Chopra^{37,38)} vor.

Moreland³⁶⁾ schließlich setzt dieselbe Störstellenkonzentration in Draht und Folie voraus, die aus demselben Ausgangsmaterial gewonnen werden.

Vergleicht man nun S_D^O eines Films, das in dieser Arbeit bestimmt werden kann, mit dem Wert des kompakten Materials, so unterscheiden sich diese, und zwar je nach Herstellung, unterschiedlich stark. Das gleiche muß auch - im Gegensatz zur Argumentation der Autoren - für die vorstehend zitierten Arbeiten angenommen werden. Da außerdem die Vakuumbedingungen und die Temperungstempera-

turen bei den verschiedenen Arbeiten stark differieren (s. Tabelle 9), ist zum einen der Vergleich der Ergebnisse schwer, zum anderen ist bei allen Werten Skepsis geboten, weil S_D^0 nicht experimentell bestimmt wird (s. auch 7.3.5).

Tabelle 9: Herstellungsparameter der Filme verschiedener Autoren

Autor	Zitat	Aufdampfdruck [Pa]	Temperaturtemperatur [K]
Kinbara et al.	32	$4 \cdot 10^{-4}$	570
Leonard et al.	33,34	$\approx 10^{-5}$	550 - 570
Chopra et al.	37,38	$3 \cdot 10^{-4}$	370 - 520
VVR Narasimha			
Rao et al.	39	$6,5 \cdot 10^{-4}$	400 - 430
Reimer	26	$3 \cdot 10^{-3}$	320
Gouault	29	$\approx 10^{-7}$	380
Angus und			
Dalgliesh	112	$< 10^{-3}$	≈ 300
vorliegende			
Arbeit		$9 \cdot 10^{-8}$	295 bzw. 320

7.3.3.3 Auswertung mit der F-S-Theorie

In Gl. (33) treten drei Größen auf, die unbekannt sind, wenn man alleine diese Gleichung zur Auswertung heranzieht. Eine Anpassung der Variablen an den durch die Meßpunkte angedeuteten Kurvenverlauf wird daher immer sehr willkürlich sein.

Die zu bestimmenden Parameter sind:

$$l_0 \cdot (1 - p), S_D^0 \text{ und } \left[U + \left(\frac{3 \ln(1 - p)}{3 \ln E} \right) \right]_{E=E_P}$$

Zur Vereinfachung wird definiert:

$$\left(\frac{\partial \ln (1 - p)}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} = X \quad (46)$$

Da $l_O \cdot (1 - p)$ aus der Widerstandsberechnung (7.1.1) bzw. der WTK-Bestimmung (7.2.3) und S_D^O mit Hilfe der Nordheim-Gorter-Regel gewonnen werden kann (s. 7.3.3.2), muß nur noch der Ausdruck $(U + X)$ so variiert werden, daß der Kurvenverlauf bestmöglichst angenähert wird. Führt man das für die zwei Meßreihen in den beiden Temperungsstufen durch, so erhält man stets eine Darstellung wie sie in Abbildung 29 für $T_A = T_T = 295 \text{ K}$ demonstriert wird. Die aus 7.1.1 und 7.3.3.2 vorgegebenen Parameter sind mit dem für $(U + X)$ bestimmten Wert in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10: Durch graphische Näherung bestimmte $(U + X)$ -Werte gemäß Gl. (33)

Aufdampftemperatur T_A [K]		90		295	
Temperaturtemperatur T_T [K]		295	320	295	320
$l_O \cdot (1 - p)$	[Å]	669	534	392	413
S_D^O	[$\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$]	1,31	1,31 (1,16)	2,39	2,30
$U + X$		2,0	1,3 (1,8)	2,2	1,5

Zieht man statt des S_D^O -Werts aus 7.3.3.2 den nach 7.3.3.1 heran, so ergeben sich für $(U + X)$ Unterschiede von höchstens 0,1 - 0,2, nur in einem Fall ($T_A = 90 \text{ K}$; $T_T = 320 \text{ K}$) ist die Schwankung größer. Da der Gesamtverlauf hier mit $(U + X) = 1,8$ insgesamt besser genähert wird, findet bei den weiteren Rechnungen dieser Wert Verwendung.

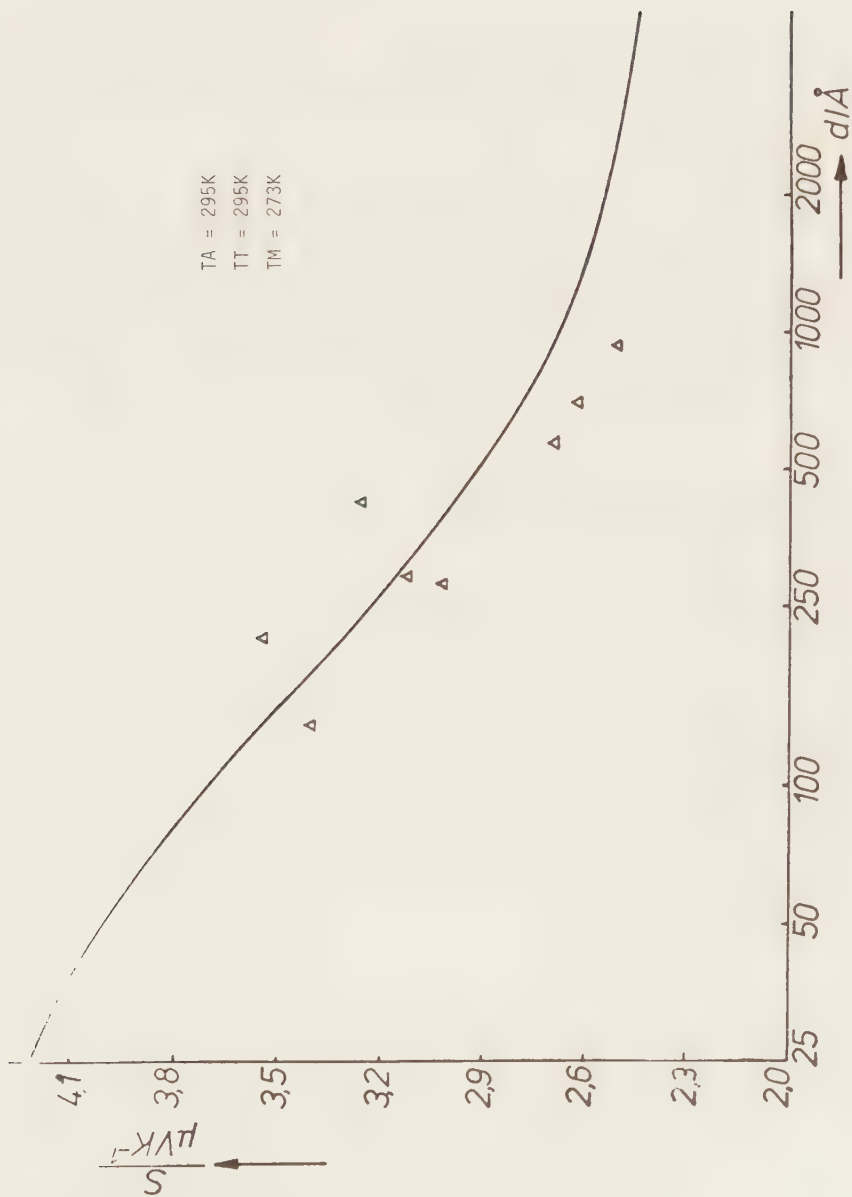


Abb. 29 Thermokraft als Funktion der Schichtdicke, Anpassung der Kurve an die Meßwerte mit Gl.(33)

7.3.4 Thermokraft und WTK bei 273 K

7.3.4.1 Auswertung nach Leonard

Gl. (37) bietet die Möglichkeit, U , und dann mit Gl. (25) auch V , zu berechnen, wenn man die Thermokraft und den WTK des Films und des kompakten Materials gleicher Störstellendichte kennt⁹¹⁾. Wie in 7.3.3.2 näher erläutert, sind in den bisher genannten Arbeiten nie alle vier Größen gemessen worden. Die Autoren nehmen an, daß der getemperte Film diegleiche Störstellenkonzentration wie das kompakte Material besitzt, und gewinnen so die fehlenden Größen, die zur Berechnung von U und V nötig sind.

Die in dieser Arbeit beschriebene experimentelle Anordnung und Auswertungsmethode erlaubt dagegen, die für Gl. (37) geforderten Voraussetzungen alle zu erfüllen.

Die Bestimmung von ΔS in Abhängigkeit von der Schichtdicke (mit S_D^O aus 7.3.3.2) ist in den Abbildungen 30 - 32 zu sehen. Man erkennt, daß ΔS , wie zu erwarten, für große Schichtdicken gegen 0 geht und daß für dünne Filme größere Abweichungen von der eingezeichneten Näherungskurve auftreten, die nach dem Tempern bei 320 K (Kreuze) jedoch kleiner werden. Mit Hilfe der Ergebnisse aus 7.2 kann $(1 - \frac{\alpha_F}{\alpha_O})$ für verschiedene Dicken leicht ermittelt werden. Unter Verwendung von Gl. (28a) errechnet sich U (Abbildungen 33, 34). Die für dicke Filme geltende Beziehung³⁹⁾

$$(1 - \frac{\alpha_F}{\alpha_O}) \approx (\frac{\rho_F}{\rho_O} - 1) \quad (47)$$

liefert eine zusätzliche Kontrollmöglichkeit, weil sich Gl. (37) dann umschreiben läßt zu

$$\Delta S_D = C \cdot (\frac{\rho_F}{\rho_O} - 1) \cdot U \quad (48)$$

Da sich damit für dicke Filme nur geringe Abweichungen von den aus Gl. (37) ermittelten Werten ergeben, werden stets die direkt aus Gl. (37) gewonnenen Werte verwendet.



Abb. 30 Thermokraftdifferenz ($S_D^F - S_D^0$) als Funktion der Schichtdicke

Abb. 30: Thermopraftdifferenz ($c_p^I - c_p^{II}$) in % von der Schichtdicke

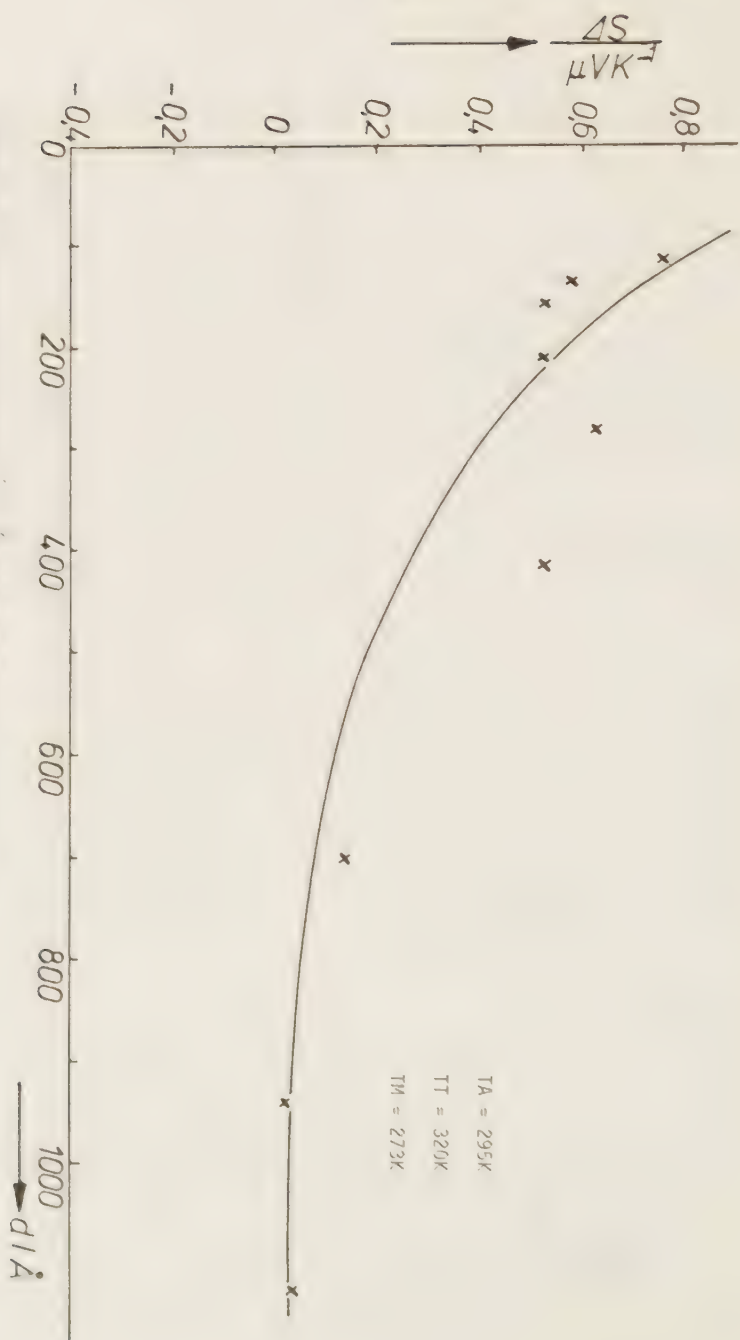




Abb.32 Thermokraftdifferenz ($S_D^F - S_D^0$) als Funktion der Schichtdicke

Bei beiden Meßreihen liegen die Werte für U für bei 320 K getemperte Filme (Kreuze) unterhalb der Werte der bei 295 K getemperten Filme (Dreiecke).

Während die hochgetemperten Filme der beiden Meßreihen ein sehr ähnliches Verhalten zeigen, unterscheiden sich die bei 295 K getemperten stark. Für $T_A = 295$ K (Abb. 33) läuft die Kurve analog der der hochgetemperten durch ein Maximum im Bereich von $300 \text{ \AA} - 400 \text{ \AA}$, anstelle des starken Abfalls findet man hier jedoch noch einmal eine Schulter, für große d strebt die Kurve gegen etwa 0,3; im Vergleich dazu beträgt dieser Wert bei den hochgetemperten Filmen jeweils 0,2. Ein gänzlich anderes Verhalten findet man für $T_A = 90$ K (Abb. 34). Einem flachen Anstieg zwischen $300 \text{ \AA}$ und $800 \text{ \AA}$ folgt ein ebenso flacher Abfall, wobei U für große Werte gegen 1,0 strebt.

Die physikalische Bedeutung dieses Verhaltens wird zusammen mit den anderen Ergebnissen für U und V in Kapitel 7.3.5 diskutiert.

7.3.4.2 Auswertung nach Gleichung (38)

Wie in Kapitel 6.3.3.3 ausführlich dargelegt, liefert die Auftragung S_D^F gegen α_F die Möglichkeit, U und V aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt zu gewinnen.

In Abbildung 35 sind für $T_A = 295$ K die Meßpunkte beider Temperaturstufen und die dazugehörigen wahrscheinlichsten Geraden eingezeichnet. In der unteren Zeichnung der Abbildung 36 ist die Auswertung für $T_A = 90$ K aufgetragen; deutlich erkennt man hier wieder die größere Streuung der Meßpunkte um die errechnete Gerade im Vergleich zur anderen Meßreihe mit $T_A = 295$ K. Mit den α_O -Werten aus Tabelle 6 gewinnt man die in Tabelle 11 zusammengestellten U - und V -Werte und daraus mit Hilfe von Gl. (25) S_D^O .

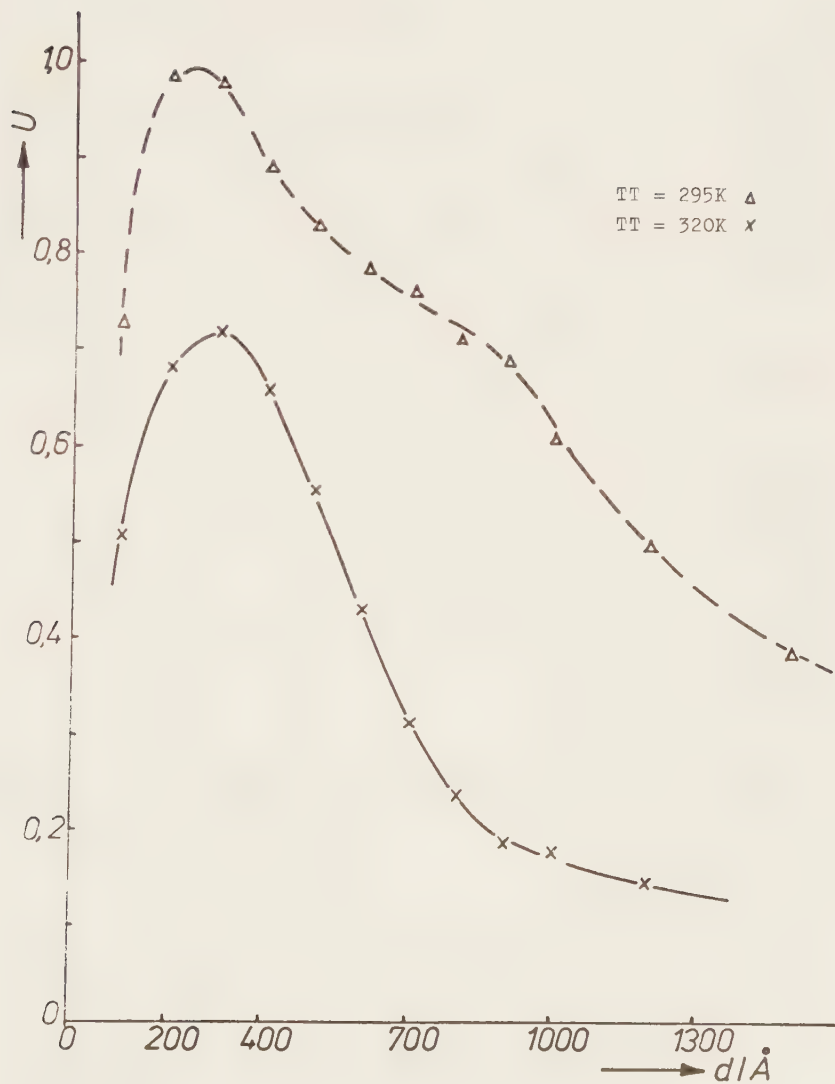


Abb. 33 Schichtdickenabhängigkeit von U ($T_A = 295\text{K}$, $T_M = 273\text{K}$)

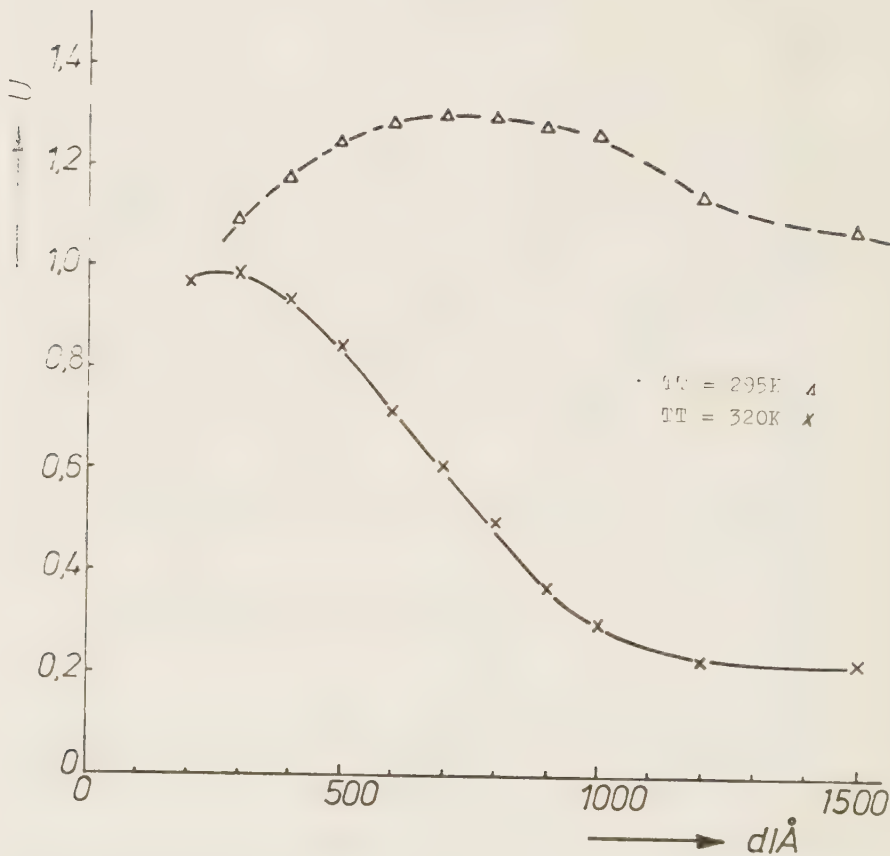


Abb. 34 Schichtdickenabhängigkeit von U ($T_A = 90\text{K}$, $T_M = 273\text{K}$)

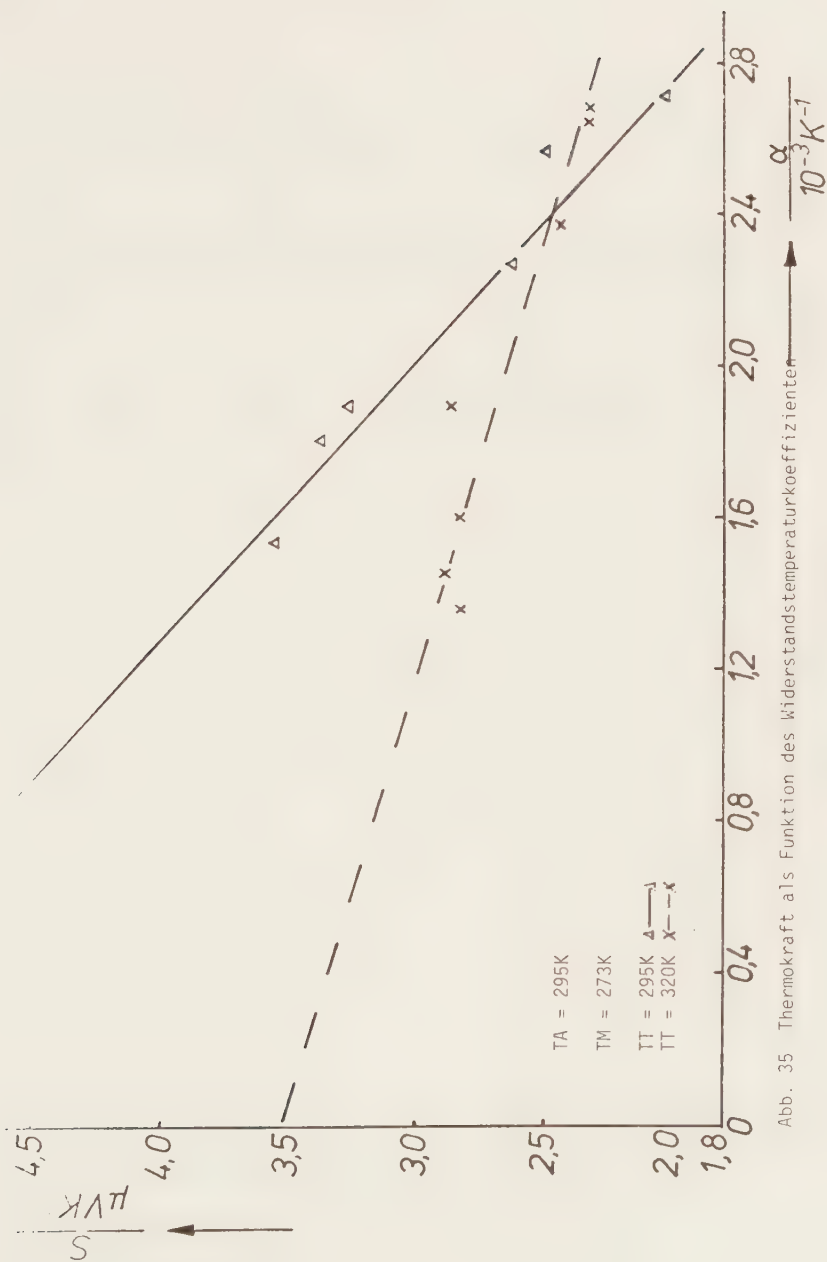


Abb. 35 Thermokraft als Funktion des Widerstandstemperaturkoeffizienten

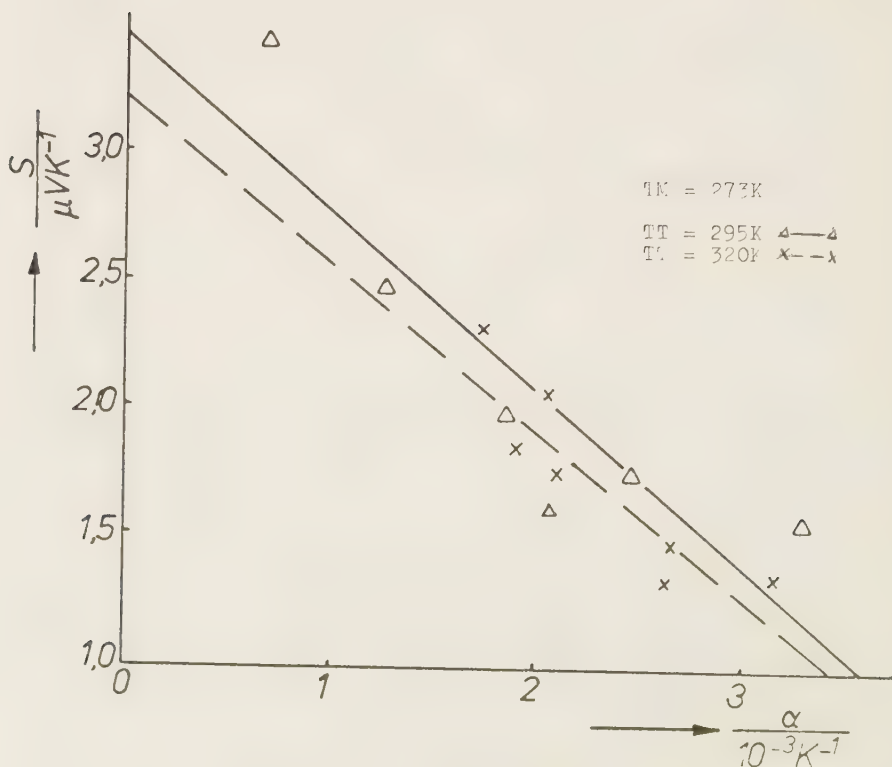
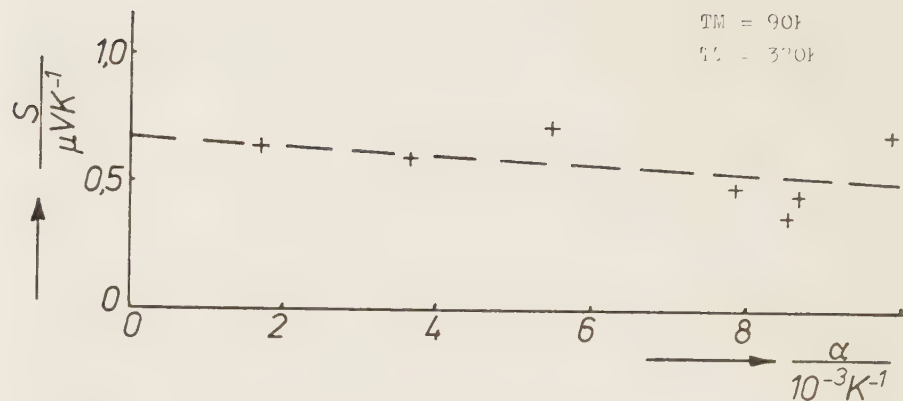


Abb. 36 Thermokraft als Funktion des Widerstandstemperaturkoeffizienten ($T_A = 90\text{K}$)

Tabelle 11: U und V berechnet nach Gl. (38)

Aufdampftemperatur TA [K]	90		295	
Temperaturungstemperatur TT [K]	295	320	295	320
U nach Gl. (38)	2,39	2,10	2,66	1,33
V nach Gl. (38)	-3,65	-3,40	-4,94	-3,70
S_D^O nach Gl. (38) u. (25)				
$[_{\nu}V.K^{-1}]$	1,20	1,24	2,17	2,26
S_D^O nach Gl. (32)				
$[_{\nu}V.K^{-1}]$	1,35	1,16	2,29	2,25
S_D^O nach Gl. (36)				
$[_{\nu}V.K^{-1}]$	1,31	1,31	2,39	2,30

Die Abweichung der hier ermittelten S_D^O -Werte von den anderen Ergebnissen liegen im Rahmen der Fehlergrenze.

7.3.5 Diskussion der Meßergebnisse für U und V

Die in dieser Arbeit beschriebenen Meß- und Auswertungsmethoden bieten mehrere Möglichkeiten, U und V unter verschiedenen theoretischen Voraussetzungen zu gewinnen.

- Gl. (32) liefert, basierend auf einer etwas vereinfachten F-S-Theorie⁸⁹⁾ (die Energieabhängigkeit von p wird vernachlässigt), ein Ergebnis für U . l_O . Mit l_O aus Gl. (16) ergibt sich U. Daraus errechnet sich dann mit dem aus Gl. (32) ermittelten S_D^O und Gl. (25) V.
- Gl. (37) bietet die Möglichkeit, mit erweiterten Annahmen der F-S-Theorie U zu gewinnen⁹¹⁾. Die Schichtdickenabhängigkeit wird nicht durch eine Theorie vorgegeben, sondern durch graphische Näherung des wirklichen Schichtdickenverlaufs ermittelt. Da dieser für S_D^F und α_F im Gegensatz zu den Annahmen der Theorien etwas verschieden ist, erhält man so auch einen schichtdickenabhängigen Verlauf für U. Mit S_D^O aus Gl. (36) und dem eben bestimmten U ergibt sich V aus Gl. (25), wobei Beziehungen ver-

wendet werden, die keinerlei Aussagen über die Schichtdickenabhängigkeit machen.

- c) Gl. (38) setzt zwar einen Streumechanismus voraus, der zu S_D^F und α_F denselben Beitrag liefert, jedoch sind die Voraussetzungen nicht so weitreichend wie die der F-S-Theorie.
- d) Schließlich ist mit Hilfe von (33) die Berechnung von $(U + X)$ möglich, wobei hier nur die F-S-Theorie benutzt wird²³⁾. Da Angaben über X ohne einschränkende Annahmen nicht möglich sind, ist der Aussagewert dieser Ergebnisse beschränkt.

Tabelle 12 zeigt die Zusammenstellung aller U und V-Werte, die sich unter den Voraussetzungen a) - d) ergeben.

Tabelle 12: U, V eigene Werte

Aufdampftemperatur TA [K]		90		295	
Temperungstemperatur TT [K]		295	320	295	320
U	nach a)	2,15	1,70	1,58	1,04
V	nach a)	-3,57	-2,92	-3,99	-3,40
U	nach b)	1,3 $\rightarrow$ 1,0	1,0 $\rightarrow$ 0,2	1,0 $\rightarrow$ 0,35	0,7 $\rightarrow$ 0,15
V	nach b)	-2,7 $\rightarrow$ -2,4	-2,4 $\rightarrow$ -1,6	-3,5 $\rightarrow$ -2,85	-3,1 $\rightarrow$ -2,55
U	nach c)	2,39	2,10	2,66	1,33
V	nach c)	-3,65	-3,40	-4,94	-3,70
U + X	nach d)	2,0	1,3-1,8	2,2	1,5

Die Annahme b) sollte mit ihren weitgefaßten Voraussetzungen die besten Ergebnisse liefern. Daher werden im folgenden Vergleich mit den Resultaten anderer Autoren diese Werte benutzt, und zwar der Wert für 1 000 Å, da die Literaturwerte meist für relativ dicke Filme ermittelt wurden.

Daß sich für U positive Werte ergeben, ist aufgrund der Defini-

tion (26) zu erwarten. Je größer die Energie eines Elektrons ist, desto weniger leicht sollte es gestreut werden, d.h. desto größer ist seine mittlere freie Weglänge.

$$V, \text{ d.h. } \left(\frac{\partial \ln A}{\partial \ln E} \right)_{E_F},$$

ist ein Maß für die Krümmung der Fermifläche. Wenn dieser Wert negativ ist, heißt das, daß Elektronen aus dem Bereich konkaver Krümmung (s. Abb. 8) den wesentlichen Anteil der Diffusionsthermokräfte liefern. Das bedeutet wiederum nichts anderes als negative effektive Masse der Elektronen, also Lochleitung.

Bei der Beschreibung des Halleffekts hat sich gezeigt, daß das Modell des freien Elektronengases mit einer sphärischen Fermifläche die Ergebnisse nicht erklären kann, sondern daß man die Elektronen in zwei Gruppen unterschiedlicher Symmetrie teilen muß: Elektronen, die sich bevorzugt im Bereich der "Hälsen" aufhalten, und Elektronen, die sich bevorzugt im Bereich der "Bäuche" befinden^{101,113}). Untersuchungen¹²⁴) der Phonon-Drag-Thermokräfte bei sehr tiefen Temperaturen bestätigen die Annahme⁸³), daß auch der Bereich der "Bäuche" in der [110]-Richtung nochmals "eingedellt" ist, so daß insgesamt die konkaven Bereiche gegenüber den konvexen stark dominieren.

Daher sind die hier gefundenen, negativen V-Werte im Einklang mit den theoretischen Voraussagen und den experimentellen Ergebnissen anderer Untersuchungen.

Je stärker negativ V wird, desto mehr weicht die Fermifläche von der Kugel ab, desto ausgeprägter sind die Gebiete negativer Krümmung.

Durch das Tempern und den Übergang zu dickeren Filmen wird V weniger negativ, d.h. die Verzerrungen der Fermifläche nehmen ab. Die stärker negativen V-Werte für die Meßreihe mit $T_A = 295 \text{ K}$ gegenüber der Meßreihe mit $T_A = 90 \text{ K}$ sprechen für größere Abweichungen von der Kugel bei höherer Aufdampftemperatur. Die Schichtdickenabhängigkeit von U und V zeigt, daß nicht nur Gitterstörungen

Verzerrungen der Fermifläche hervorrufen, sondern daß allein die Tatsache, daß der Film eine gewisse Dicke noch nicht erreicht hat, die Gestalt der Fermifläche verändert. Dies wiederum bedeutet eine Abhängigkeit der Leitungsmechanismen, bzw. der an der Leitung beteiligten Elektronen, von der Filmdicke. Interessant wäre in diesem Zusammenhang die Untersuchung, ab welcher Dicke sich U und V nicht mehr ändern. Bei getemperten Filmen ist bei ca. $1\ 000\ \text{\AA}$ die Variation von U und V nur noch gering. Ergebnisse einer anderen Arbeit³⁹⁾ sprechen für eine Dicke von etwa $800\ \text{\AA}$; Leonard³³⁾ findet oberhalb $850\ \text{\AA}$ keine Schichtdickenabhängigkeit.

Da die "wahren Werte" für U und V für ungestörtes kompaktes Material nicht bekannt sind, ist es Spekulation, mit Hilfe der Werte von U und V feststellen zu wollen, welche Filme dem kompakten Material in ihrer Struktur am besten entsprechen. Ebenso ist es nicht möglich, die bei Thermokraftmessungen gefundenen V-Werte der verschiedenen Arbeitsgruppen als Kriterium für die Güte der Messungen bzw. der Filme heranzuziehen, soweit sich V im Bereich der in Tabelle 13 aufgeführten Werte bewegt.

Die widersprüchlichen Resultate veranlaßten die jeweiligen Autoren dazu, Gründe für die unterschiedlichen Ergebnisse zu suchen. Einigkeit herrscht bei der Erklärung der Werte von Reimer²⁶⁾ und Chopra²⁸⁾.

Daß Reimer²⁶⁾ keine Schichtdickenabhängigkeit für S mißt (d.h. $U = 0$), dürfte an der schlechten Qualität der Filme liegen (s. Tabelle 9). Der stark negative Wert von Chopra²⁸⁾ wird mit einem Legierungseffekt zwischen dem Kupfer- und dem Konstantanfilm an der warmen Kontaktstelle erklärt^{28,32)}.

Arbeitsgruppen^{33,36)}, die negative U-Werte finden, sind sich einig, daß positive U-Werte auf mangelhafte Temperung zurückzuführen seien. Dafür sprechen die Beobachtungen des Autors, daß die Temperung U verkleinert, Chopra³⁸⁾ dagegen findet, daß die Temperung U vergrößert.

Betrachtet man jedoch die Temperungsbedingungen (s. Tabelle 9)

einiger Arbeitsgruppen, die für U negative Werte finden, so erscheint es sehr leicht möglich, daß die Filme bereits Schaden genommen haben. Das Argument, daß ein durchs Tempern erzielltes Minimum des spezifischen Widerstands auf ein ideales Kristallgitter im Kupferfilm und damit auf die "wahre Gestalt" der Fermifläche schließen läßt, ist nicht stichhaltig. Man beobachtet große Änderungen der Thermokraft bei geringen Widerstandsänderungen (s. 7.3.2). Aus kleinen Variationen im Widerstandsverhalten beim Tempern kann also nicht zwingend auf einen Ordnungsgrad des Films geschlossen werden, der dem des reinen kompakten Materials nahezu entspricht. Verzerrungen der Fermifläche, die $\sigma(E)$ kaum ändern, können

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F}$$

und damit die Thermokraft stark ändern^{38,126,127)}.

Der entscheidende Grund, neben dem unklaren Temperungszustand, für die Abweichungen dürfte jedoch die schon angeführte Annahme aller Autoren sein, die Thermokraft getemperter Filme unendlicher Dicke der Thermokraft des kompakten Materials gleichzusetzen (s. 7.3.3.2). Dies ist übrigens die Ursache dafür, daß die Summe (U + V) stets einen Wert zwischen -1,4 und -1,64 annimmt, je nachdem auf welchen Literaturwert für kompaktes Material sich die Autoren beziehen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen klar, daß S_D^O für Filme (TA = 295 K), die im UHV aufgedampft werden, von der Thermokraft des kompakten Kupfers stark abweicht (s. Tabelle 11) und daß es somit erforderlich ist, die zur Berechnung nötigen Werte, wie S_D^O , α_O , ρ_O u.ä., experimentell zu ermitteln.

Von entscheidender Bedeutung ist außerdem die Wahl der theoretischen Voraussetzungen, die die Resultate erheblich beeinflußt (s. Tabelle 12).

Da die oben zitierten Autoren (Tabelle 13) jeweils verschiedene

Tabelle 13: U, V Literaturwerte

Autor	Zitat	Anmerkung	U	V
Freies Elektronengas			2	1
Reimer	26		0	-
Gouault	29		2,13	-3,53
Leonard u. Ho-Yuang Yu	33		-0,21	-1,43
Kinbara et al.	32		0,7	-2,1
Angus u. Dalgliesh	112		2,3	-3,7
K. L. Chopra et al.	28		-18,7	-
K. L. Chopra et al.	38	d > 1000 Å:		
		ungetempert	-9,63	-
		getempert (373 K)	-6,23	-
		getempert (473 K)	-4,08	-
		epitaktisch	-0,90	
		d < 1000 Å:		
		ungetempert	-0,90	-
		getempert (373 K)	-0,73	-
		getempert (473 K)	-0,60	-
VVR Narasimha Rao et al.	39	von 200 Å ⁺ 1100 Å	-0,63 ⁺ -0,39	-0,95 ⁺ -1,18
R. F. Moreland u. Bourassa	36		-0,34	-1,20
vorliegende Arbeit		d > 1000 Å		
		TA = 90 K:		
		TT = 295 K	1,25	-2,65
		TT = 320 K	0,29	-1,60
		TA = 295 K:		
		TT = 295 K	0,61	-3,11
		TT = 320 K	0,18	-2,58

Annahmen machen, von denen nur die wichtigsten in 7.3.3.2 erwähnt werden, ist es unklar, ob die Struktur der Filme oder die theoretischen Voraussetzungen die Ursache für die unterschiedlichen Resultate sind.

7.3.6 Thermokraft getemperter Filme bei 77 K und 90 K

Um Aussagen über die Thermokraft bei 77 K und 90 K machen zu können, ist es nötig, die Diffusionsthermokraft und die Phonon-Drag-Thermokraft zu trennen. Da dies experimentell nicht möglich ist, muß man versuchen, die Größe der Diffusionsthermokraft des Films und des kompakten Materials gleicher Störstellendichte aus den Werten, die bei 273 K gemessen werden, rechnerisch für tiefe Temperaturen zu ermitteln.

7.3.6.1 Berechnung der Diffusionsthermokraft bei 77 K und 90 K

Zur Berechnung von S_D^F und S_D^O benötigt man zwei Gleichungen.

- 1.) Die Gl. (32), (33), (36) und (37) bieten die Möglichkeit $S_D^F - S_D^O$ zu bestimmen. Von diesen sind die beiden letzten zur Berechnung von $S_D^F - S_D^O$ bei tiefen Temperaturen ungeeignet, da neben den in allen vier Gleichungen auftretenden Unbekannten S_D^O und S_D^F in Gl. (36) S_D^d und in Gl. (37) α_F als zusätzliche Größen erscheinen. S_D^d kann für tiefe Temperaturen nicht ermittelt werden, da die Anwendung der Nordheim-Gorter-Regel die Kenntnis von S_D^F , das ja gerade bestimmt werden soll, voraussetzt. α_F wird aus den Widerstandsmessungen bei 77 K und 90 K für dieses Temperaturintervall bestimmt, so daß α_F (77 K) und α_F (90 K) nicht bekannt sind. Von den verbleibenden Gleichungen (32) und (33) ist (33) die geeignetere, weil sie die allgemeinere Form darstellt.

Dabei ist folgendes zu beachten:

- a) K' ist eine temperaturunabhängige Konstante.
- b) $(U + X)$ kann ebenfalls innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs als konstant betrachtet werden⁴⁹⁾.

c) $l_O \cdot (1 - p)$ ergibt sich bei der Auswertung der Widerstandsmessungen gemäß Gl. (9) (s. Tabelle 1).

d) $C(T)$ wird mit Hilfe von Gleichung (28) berechnet:

$$C(77 \text{ K}) = 0,27 \text{ } \mu\text{VK}^{-1} \quad (28b)$$

$$C(90 \text{ K}) = 0,31 \text{ } \mu\text{VK}^{-1} \quad (28c)$$

Damit schreibt sich Gl. (33):

$$\Delta S_D(T) \equiv S_D^F(T) - S_D^O(T) = \quad (33a)$$

$$C(T) \cdot \left(1 + \frac{d}{K' \cdot l_O \cdot (1 - p)}\right)^{-1} \cdot (U + X)$$

2. Außerdem läßt sich das Verhältnis S_D^d/S_D^O bestimmen.

Gleichung (34) erlaubt eine additive Aufteilung mit Gewichtsfaktoren der durch verschiedene Streuprozesse erzeugten Thermokräfte. Dann läßt sich gemäß (24) schreiben^{32,49)}:

$$S_D^O = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e| E_F} \left(\frac{\partial \ln \rho_O(E)}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} \quad (24a)$$

$$S_D^d = \frac{\pi^2 k^2 T}{3 |e| E_F} \left(\frac{\partial \ln \rho_d(E)}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F} \quad (24b)$$

Daraus folgt:

$$h \equiv \frac{S_D^d}{S_D^O} = \frac{\left(\frac{\partial \ln \rho_d}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F}}{\left(\frac{\partial \ln \rho_O}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F}} \quad (49)$$

Man sieht, daß h temperaturunabhängig ist, so daß es aus den Meßwerten bei 273 K für den gesamten Meßbereich bestimmt werden kann.

Einsetzen von Gl. (49) in (36) liefert:

$$S_D^F = S_D^O \left[h + \frac{\rho_O}{\rho} (1 - h) \right] \quad (36a)$$

Dies in Gl. (33a):

$$S_D^O = \frac{C(T) \cdot \left(1 + \frac{d}{K' \cdot l_O \cdot (1-p)} \right)^{-1} \cdot (U + X)}{h + \frac{\rho_O}{\rho} (1 - h) - 1}$$

mit $\frac{\rho_O}{\rho}$ aus Gl. (9) führt dies zu:

$$S_D^O = \frac{C(T) \cdot \left(1 + \frac{d}{K' \cdot l_O \cdot (1-p)} \right)^{-1} \cdot (U + X)}{(h - 1) \left[1 - (1 + K' \cdot (1 - p) \cdot \frac{l_O}{d})^{-1} \right]}$$

oder

$$S_D^O = \frac{C(T) \cdot (U + X)}{h - 1} \quad (50)$$

Die so ermittelten Themokräfte sind in Tabelle 14 mit den nötigen Ausgangswerten zusammengestellt.

Die angegebenen Werte sind stets auf 2 Dezimalen gerundet, gerechnet wird mit 4 Dezimalen, um eine größere Genauigkeit zu erzielen. Daher können sich Abweichungen um $\pm 0,02$ ergeben, wenn man mit den hier angegebenen Werten die Berechnungen nachvollzieht.

Tabelle 14: S_D^O -Berechnung für tiefe Temperaturen

Aufdampf-temperatur TA [K]	90		295	
Temperungstemperatur TT [K]	295	320	295	320
(U + X)	2,0	1,8	2,2	1,5
S_D^O (273 K) [$\mu V \cdot K^{-1}$]	1,31	1,31	2,39	2,30
S_D^d (273 K) [$\mu V \cdot K^{-1}$]	2,82	2,10	3,57	3,27
(h - 1)	1,16	0,60	0,49	0,42
S_D^O (77 K) [$\mu V \cdot K^{-1}$]	0,46	0,80	1,20	0,95
S_D^O (90 K) [$\mu V \cdot K^{-1}$]	0,54	0,93	1,40	1,12

7.3.6.2 Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit des Phonon- -Drag-Effekts

Die Annahme, daß die Phonon-Drag-Thermokraft schichtdickenunabhängig sei, liefert aus (23) und (36):

$$S_F = S_g^F + S_D^d + \frac{\rho_O}{\rho} (S_D^O - S_D^d)$$

Da S_D^O nach Gl. (50) bekannt ist, könnte man S_g^F und S_D^d durch Linearisierung bestimmen. Dies gelingt jedoch nicht, so daß gemäß Gl. (43) eine Auswertung vorgenommen werden muß, die die Schichtdickenabhängigkeit der Phonon-Drag-Thermokraft berücksichtigt.

Um die in Kapitel 6.3.4 hergeleitete Gleichung (43) anwenden zu können, ist es nötig, mit Hilfe der in Abschnitt 7.3.6.1 aufgestellten Beziehungen S_q^F zu ermitteln.

Nach Gl. (23) gilt:

$$S^F = S_D^F + S_q^F \quad (23a)$$

bzw.

$$S^O = S_D^O + S_g^O \quad (23b)$$

Davon sind folgende Größen bekannt:

S_F : Meßwert

S_D^O : aus Berechnung (s. Tabelle 14)

S_D^F : aus Berechnung von S_D^O und Einsetzen in Gl. (33a)

Subtraktion von (23a) und (23b) und Separation liefert

$$S^F - S_D^F + S_D^O = S^O + S_g^F - S_g^O .$$

Mit der Definition

$$B \equiv S^F - S_D^F + S_D^O = S^F - \Delta S_D^F \quad (51)$$

und Gl. (43) erhält man:

$$B = S^O - S_g^O \left(1 + \frac{d}{K' \cdot \lambda_O} \right)^{-1} \quad (52)$$

wobei S^O , S_g^O und λ_O unbekannt sind.

Versuche, S^O durch Approximation als Grenzwert von S^F für große Dicken zu gewinnen und S_g^O und λ_O durch Linearisierung zu ermitteln, scheitern, da es nötig ist, den Kehrwert aus einer Größe $(B - S^O)$ zu bilden, die um 0 schwankt. Hierbei führen kleine Meßfehler zu großen Variationen. Wenn man berücksichtigt, daß in $(B - S^O)$ über S^F , ΔS_D und S^O dreimal der Meßfehler von maximal $0,1 \mu V \cdot K^{-1}$ eingehen kann, ist es klar, daß diese Auswertung wenig Erfolg verspricht.

Mit dem von Kinbara³²⁾ ermittelten λ_O -Wert von $500 \text{ \AA}$ ist eine

Bestimmung von S^O und S_g^O und daraus mit (23b) von S_D^O möglich. Auch dies führt zu erheblichen Widersprüchen, so daß die Auswertung anders erfolgen muß.

Gl. (52) läßt sich mit (23b) umschreiben:

$$G \equiv S^F - S_D^F = S_g^O - S_g^O \left(1 + \frac{d}{K' \cdot \lambda_O} \right)^{-1} \quad (52a)$$

oder

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{S_g^O} + \frac{K' \cdot \lambda_O}{S_g^O \cdot d} \quad (52b)$$

Hieraus gewinnt man die in Tabelle 15 angeführten Werte.

Die größte Schwierigkeit liegt wiederum in den relativ kleinen Werten von G , so daß kleine Streuungen der Meßwerte von S^F große Änderungen hervorrufen können.

Deswegen bietet sich als Alternative folgende Vereinfachung an: Für Schichtdicken, bei denen $d > \lambda_O$, läßt sich in erster Näherung 1 gegenüber $\frac{d}{K' \cdot \lambda_O}$ vernachlässigen³²⁾, wobei natürlich beachtet werden muß, daß es sich hier um eine sehr grobe Näherung handelt, die nur deshalb gerechtfertigt ist, da auf eine andere Art die Meßergebnisse kaum ausgewertet werden können.

$$G = S_g^O - \frac{S_g^O \cdot K' \cdot \lambda_O}{d} \quad (52c)$$

Die Resultate dieser Auswertung finden sich ebenfalls in Tabelle 15.

An sinnvolle Ergebnisse muß man folgende Bedingungen knüpfen:

- a) λ_O muß positiv sein und darf vom Wert 500 Å (nach Huebener⁹⁵⁾ bzw. Kinbara³²⁾) maximal um einen Faktor 10 abweichen.

b) S_g^0 sollte durchs Tempern erhöht werden³⁰⁾

c) S_g^0 (77 K) > S_g^0 (90 K), da das Maximum für den Phonon-Drag-Peak bei ca. 60 K - 70 K liegt und nach dem Peak nach Gl. (30)

$$S_g \sim \frac{1}{T}.$$

Tabelle 15: Berechnung von S_g^0 und λ_o

Aufdampftemperatur TA [K]	90		295	
Temperungstemperatur TT [K]	295	320	295	320
S_g^0 (77 K) n. (52b) [$\mu V \cdot K^{-1}$]	0,42	0,74	0,38	0,15
S_g^0 (90 K) n. (52b) [$\mu V \cdot K^{-1}$]	-	-0,50	-0,87	-0,53
λ_o (77 K) n. (52b) [$\bar{A}$]	-362	503	377	-538
λ_o (90 K) n. (52b) [$\bar{A}$]	-	-251	-1617	-169
S_g^0 (77 K) n. (52c) [$\mu V \cdot K^{-1}$]	0,26	0,74	0,76	0,36
S_g^0 (90 K) n. (52c) [$\mu V \cdot K^{-1}$]	-0,83	-0,54	-0,84	-0,42
λ_o (77 K) n. (52c) [$\bar{A}$]	1383	323	261	100
λ_o (90 K) n. (52c) [$\bar{A}$]	363	302	-295	-337

Bedingung c) ist in jedem Fall,

Bedingung b) bis auf eine Ausnahme erfüllt.

Daß S_g^0 (90 K) negativ ist, überrascht, widerspricht aber nicht den theoretischen Überlegungen (s. Kap. 6.3.2.2). Die auffallendsten Abweichungen ergeben sich für Bedingung a), wobei meist die Werte für λ_o (90 K) nicht stimmen können, lediglich mit Gl. (52c) erhält man für die eine Meßreihe (TA = 90 K) durchweg, für die andere Meßreihe (TA = 295 K) zumindest bei 77 K sinnvolle Werte. Daher werden diese als Basis für weitere Rechnungen benützt.

Um zu prüfen, ob die Abweichungen auf Meßungenauigkeiten oder aber auf unzulässigen Annahmen der Theorie beruhen, benötigt man

schr viele Messungen über einen weiten Schichtdickenbereich (bis ca. $5000\text{\AA}$) mit einer Genauigkeit, die mit den zur Verfügung stehenden Geräten nicht möglich ist.

7.3.6.3 Thermokraft und WTK bei tiefen Temperaturen

Ob die Proportionalität zwischen S und α auch bei tiefen Temperaturen besteht, kann aufgrund der Theorie nicht gesagt werden, da eine Beziehung zwischen S_g und α nicht ohne weiteres zu erhalten ist. Daher werden die experimentellen Ergebnisse auf eine solche Proportionalität untersucht. Das obere Diagramm der Abbildung 36 zeigt das Resultat für $T_A = T_M = 90\text{ K}$ und $T_T = 320\text{ K}$, die Gerade ergibt sich rechnerisch als wahrscheinlichster Verlauf, falls eine Proportionalität besteht. Ähnliche Verhältnisse findet man für alle anderen Bedingungen.

7.3.7 Thermokraft ungetemperter Filme bei 77 K und 90 K

Die Meßpunkte, die man für S erhält, bevor man den Film über 90 K erwärmt, sind in Abbildung 37 dargestellt. Für die Meßtemperatur von 90 K (Sterne) ist keinerlei Zusammenhang mit der Schichtdicke herzustellen, für 77 K nur unter willkürlicher Vernachlässigung zweier Schichtdicken.

Da sich gezeigt hat, daß schon die Behandlung anderer elektrischer Größen dieser Filme kaum möglich ist, sollte für die störungsanfälligste Größe, die Thermokraft, ebenfalls keine quantitative Aussage möglich sein. Dasselbe Ergebnis liefern andere Arbeiten^{32,116)} an ungetemperten Edelmetallfilmen.



Abb. 37 Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft bei der Aufdampf- und Temperungstemperatur von 90K

8 Mit CO belegte Filme: Meßergebnisse und Diskussion

Sämtliche Belegungsmessungen finden bei einer Meßtemperatur von 77 K statt, die Temperungstemperatur beträgt für beide Meßreihen ($T_A = 90$ K, $T_A = 295$ K) 320 K.

Zur Unterscheidung der in Gleichungen verwendeten Symbole für unbelegte und belegte Filme werden die Größen der belegten Filme durch gestrichene Symbole charakterisiert.

8.1 Spezifischer Widerstand

8.1.1 Schwinddeformationsgrößen der maximalen Widerstandsänderung

Der Einfluß der CO-Adsorption auf den spezifischen Widerstand von Cu-Filmen ist in vielen Arbeiten untersucht worden^{5,6,7,41,60,61,101}). Die Meßergebnisse der vorliegenden Arbeit dienen in erster Linie dem Vergleich mit den bisherigen Resultaten und der Belegungsseichung, da der Belegungsgrad, wie in Kap. 3.4 erläutert, nicht direkt bestimmt werden kann.

Mit Hilfe der in Kap. 6.1 behandelten Theorien kann man die maximale Widerstandsänderung $\Delta \rho_{\max}$ berechnen. Für die F-S-Theorie liefert das als größtmögliche Widerstandsänderung⁶¹⁾

$$\Delta \rho_{\max} = \frac{1}{2} \frac{(\Delta \rho / \rho)^2}{\Delta \rho / \rho} \quad (53')$$

Die Meßergebnisse sind in Abb. 38 in doppelt-logarithmischem Maßstab dargestellt, wobei die beiden Geraden berechnet wurden. Die gefundene Steigung $m_{\exp}$ beträgt für $T_A = 90$ K - 0,84 und für $T_A = 295$ K - 0,94. Der theoretische Wert von -1 wird also hinreichend gut vom Experiment bestätigt.

Auch der zu erwartende Wert für $\Delta \rho_{\max}$ nach Gl. (53') und der experimentell gefundene weichen innerhalb der Fehlergrenzen nur so weit voneinander ab, wie es bei einer anderen Arbeit²¹⁾ gefunden

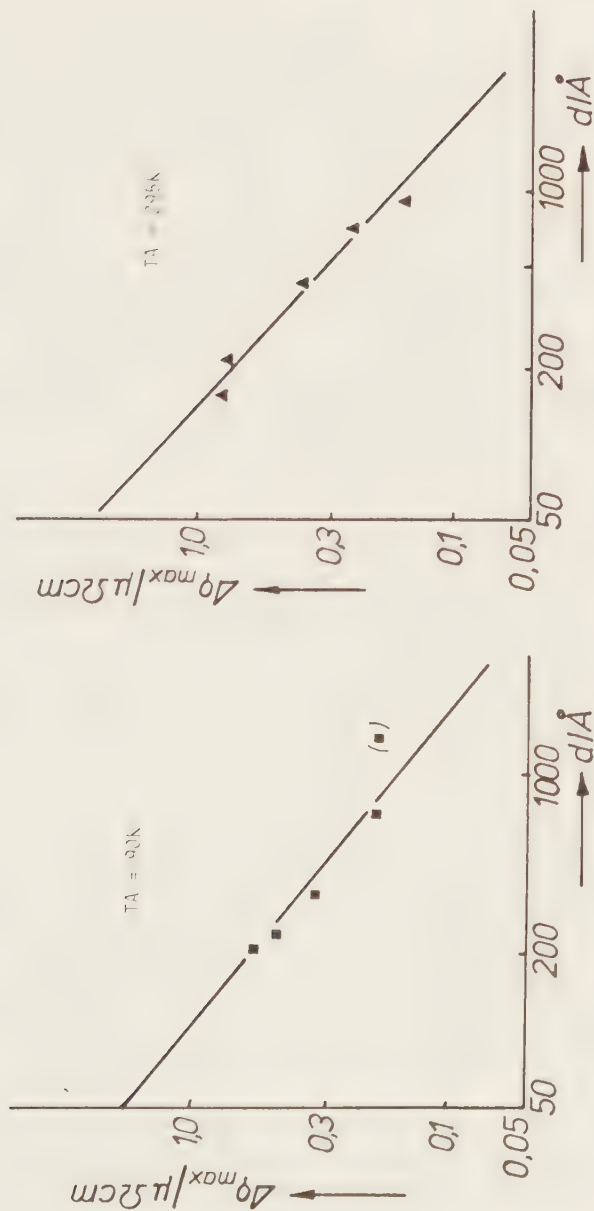


Abb. 38 Maximale Widerstandsänderung bei der Belegung als Funktion der Schichtdicke ($T_M = 77K$, $T_T = 320K$)

Tabelle 16: Vergleich der theoretischen und experimentellen $\Delta\rho_{\max}$ -Werte für $d = 200 \text{ \AA}$

Aufdampftemperatur TA [K]		90	295
$\Delta\rho_{\max}$ (experimentell)	[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	0,60	0,75
ρ_0	[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	0,66	0,62
l_0 (für $p = 0$)	[$\text{\AA}$]	1411	1337
$\Delta\rho_{\max}$ (theoretisch, nach (53))	[$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	0,87	0,78

wird (s. Tabelle 16). Die eben zitierte Arbeit²⁾ dient auch im weiteren zum Vergleich und zur Eichung, da dort die Belegungsabhängigkeit des Widerstands unter ebenso guten UHV-Bedingungen wie in dieser Arbeit systematisch untersucht wird.

Wie schon bei den reinen Filmen sind die Ergebnisse der Widerstandsmessungen für die bei 295 K aufgedampften Filme in besserer Übereinstimmung mit der Theorie und auch in sich konsistenter.

Da bei den Belegungsmessungen Widerstandsänderungen derselben Größe wie bei anderen Autoren^{2,6,101)} gefunden werden, obwohl die Belegung bei der vorliegenden Arbeit aus meßtechnischen Gründen erst bis zu 36 Stunden nach dem Aufdampfen möglich war, ist gesichert, daß die Filme keine Vorbelegung besitzen, denn die Ergebnisse der oben genannten Autoren werden z. T. bei Belegungsmessungen direkt nach dem Aufdampfen und Tempern erzielt.

In vielen Arbeiten ist die Berechnung des spezifischen Widerstands nicht möglich, da der Geometriefaktor des Films nicht bekannt ist, so daß die Widerstandsänderungen nur in Prozent angegeben werden können. Um den Vergleich mit diesen Arbeiten zu erleichtern, werden die aus dieser und anderen Messungen^{2,6,101)} erhaltenen Widerstandsänderungen für Vollbelegung hier nochmals

angegeben ($T_A = 295 \text{ K}$; $T_T = 320 \text{ K}$; $T_M = 77 \text{ K}$):

Für einen Film geringer Dicke	($\sim 100 \text{ \AA}$):	35 % - 40 %
" " " mittlerer "	($\sim 400 \text{ \AA}$):	20 % - 25 %
" " " großer "	($\sim 900 \text{ \AA}$):	14 % - 18 %.

8.1.2 Charakteristische Filmgrößen nach der CO-Belegung

Die Überlegungen aus Kap. 6.1 sind auf reine Filme (s. Kap. 7.1.1) und belegte Filme anwendbar. Die in Abbildung 39 wiedergegebene Darstellung dient der Ermittlung der in Tabelle 17 zusammengefaßten Größen; der Pfeil in der oberen Darstellung markiert die Schichtdicke ($200 \text{ \AA}$), unterhalb der die zu Gl. (9) führende Näherung der F-S-Theorie nicht mehr gilt⁶¹⁾. Daher wird der eingeklammerte Meßpunkt bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

Die charakteristischen Größen der MS-Theorie bzw. der Theorie der Kristallitgrenzenstreuung ergeben sich, wie in Tabelle 1, aus $(1 - p') \cdot l_0'$ durch Multiplikation mit entsprechenden Proportionalitätskonstanten.

Beim Vergleich mit den Werten der reinen Filme fällt auf, daß ρ_0 durch die Belegung zunimmt, obwohl ρ_0 als der spezifische Widerstand des kompakten Materials mit gleicher Störstellendichte durch den Oberflächeneffekt der Adsorption unverändert bleiben sollte. Da die adsorbierten Molekeln den Anteil der spiegelnd reflektierten Elektronen verkleinern sollten, müßte p' kleiner als p sein. Selbst eine deutliche Verringerung der mittleren freien Weglänge erklärt dann nicht die starke Verminderung von $(1 - p) \cdot l_0$. Daß l_0 , wie zu erwarten, kleiner wird, beruht wiederum nur auf der an sich unverständlichen Tatsache, daß ρ_0 bei der Belegung zunimmt.

Das alles zeigt, daß die F-S-Theorie die bei der Adsorption auftretenden Effekte nicht fehlerfrei beschreiben kann.

Die Richtigkeit der experimentellen Ergebnisse bestätigt sich beim

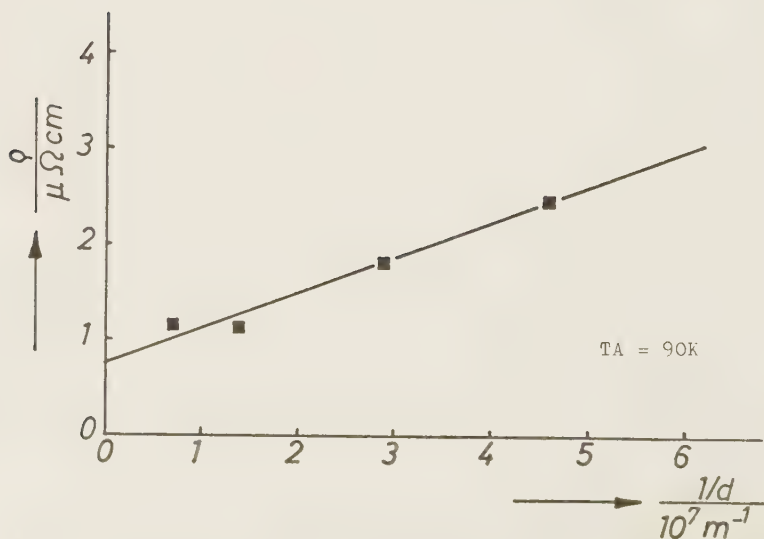
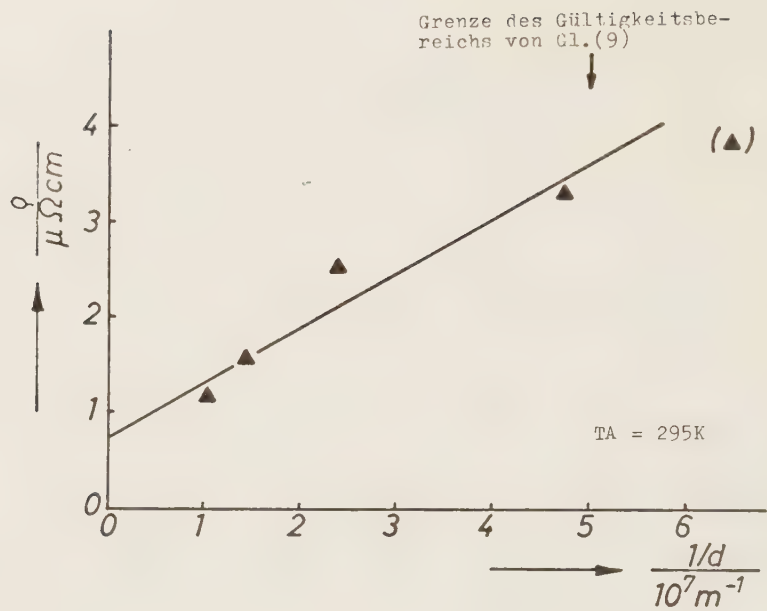


Abb. 39 Bestimmung der charakteristischen Filmgrößen belegter Filme nach Gl.(9), $T_M = 77\text{K}$, $T_I = 320\text{K}$

Vergleich mit den Resultaten anderer Autoren^{2,101)}. Die dort¹⁰¹⁾ versuchte Deutung mit Hilfe der Theorie der Kristallitgrenzenstreuung vermag die experimentellen Befunde zwar etwas besser, aber nicht vollkommen widerspruchsfrei zu erklären.

Auf eine detaillierte Interpretation der Widerstandsänderung bei CO-Belegung kann im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden, da dies keine grundsätzlich neuen Resultate liefert. Ausführliche Beschreibungen finden sich in der Literatur^{z.B.60,61,101)}.

Tabelle 17: $\rho_o', (1 - p') \cdot l_o', l_o'$ der vollbelegten Filme und $\rho_o, (1 - p) \cdot l_o, l_o$ der reinen Filme

Aufdampftemperatur TA [K]			90	295
ρ_o'	n. Gl. (9)	[$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]	0,77	0,79
$(1 - p') \cdot l_o'$	n. Gl. (9)	[$\text{\AA}$]	473	722
l_o'	n. Gl. (16)	[$\text{\AA}$]	929	905
ρ_o	aus Tabelle 1	[$\mu\Omega \cdot \text{cm}$]	0,66	0,62
$(1 - p) \cdot l_o$	aus Tabelle 1	[$\text{\AA}$]	1411	1337
l_o	aus Tabelle 1	[$\text{\AA}$]	1083	1153

8.2 Thermokraft

8.2.1 Änderung der Thermokraft mit der Belegung

Betrachtet man die in Abbildung 40 für beide Meßreihen (oben TA = 295 K, unten TA = 90 K), dargestellte Änderung der Thermokraft mit der Belegung ΔS^{CO} , so ist keine Systematik zu erkennen, egal welche Aufdampftemperatur oder welchen Schichtdickenbereich man zur Untersuchung heranzieht. Auch für die Änderung der Ther-

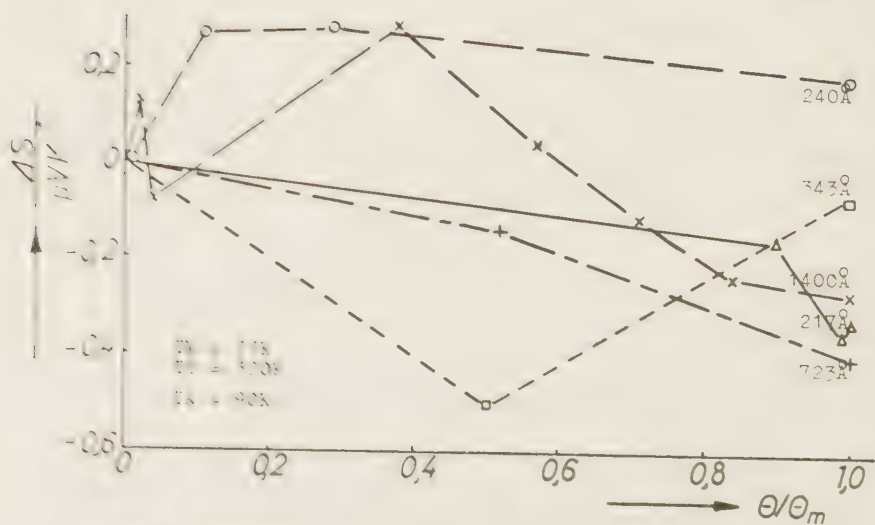
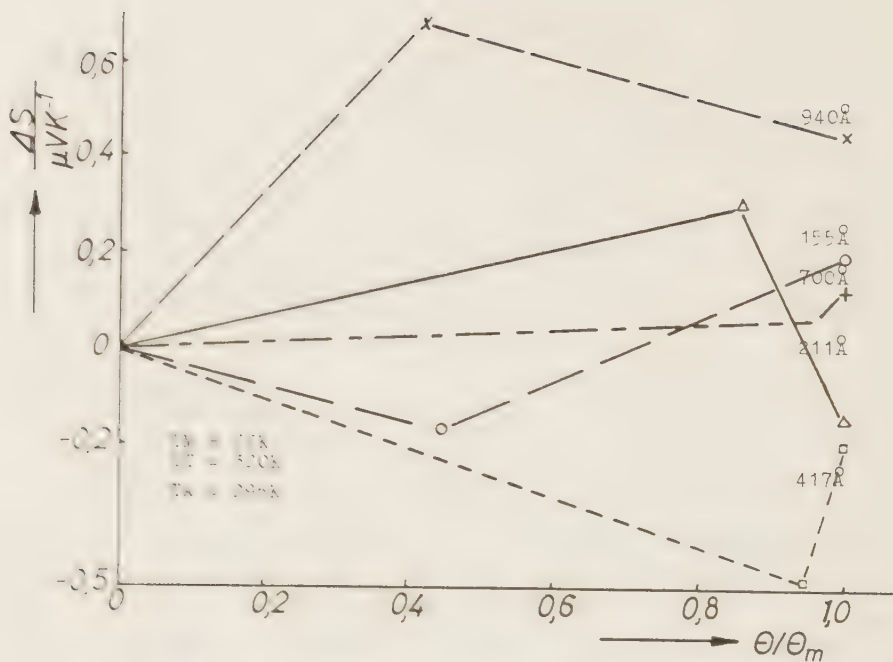


Abb. 40 Entropieänderung als Funktion der Belegung Θ

Widerstandskraft beim Erreichen einer Monoschicht CO auf dem Kupferfilm ist kein einheitliches Verhalten festzustellen.

Dieses Ergebnis überrascht, da aufgrund der hohen und gut reproduzierbaren Widerstandsänderungen auch für die Thermokraft klare Ergebnisse zu erwarten waren und da in der Literatur⁴¹⁾ eine Arbeit vorliegt, in der sowohl eine klare Belegungsabhängigkeit als auch eine Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraftänderung gefunden wird. Die dort mitgeteilten Werte von

$$\frac{\Delta S^{\text{CO}}}{S}$$

stimmen in etwa mit den bekannten Größenordnungen der Widerstandsänderungen^{2,101)} überein, ebenso das negative Vorzeichen mit den theoretischen Rechnungen für Gitterfehler^{117,125)} und Verunreinigungen¹²²⁾ bzw. den experimentellen Untersuchungen¹⁰⁹⁾ an Legierungen, die nach den Erfahrungen anderer Autoren^{19,21,23)} an den Systemen Ni/H₂ und Ni/CO gut mit Adsorptionssystemen vergleichbar sind. In der genannten Arbeit⁴¹⁾ wird aber auch die Widerstandsänderung gemessen, und die dort gefundenen Ergebnisse (Widerstandsänderung für d = 50 Å: 22 %; für d = 500 Å: 2 %) zeigen, daß es sich bei den untersuchten Filmen entweder um stark vorbelegte Filme handelt oder daß andere Fehlerquellen vorhanden sein müssen. Da weder eine genaue Beschreibung¹²⁹⁾ der Meßbedingungen, noch genauere Untersuchungsergebnisse über die reinen Filme vorliegen, bleiben somit die sicher nicht korrekten Widerstandswerte das einzige Kriterium für eine Beurteilung. Daher werden die Ergebnisse im weiteren nicht diskutiert.

Ein exaktes Studium der Belegungsabhängigkeit erfordert ca. 10 Belegungsschritte, was meßtechnisch nicht möglich ist (s. Kap. 3). Weil die Zugabe derselben Gasmenge unterschiedliche Bedeckungsgrade ergibt, wird auf einen Vergleich der Meßergebnisse bei der so erzielten Teilbelegung verzichtet. Daher beschränken sich die weiteren Untersuchungen der Thermokraftänderung auf Filme mit Vollbelegung.

8.2.2 Beschreibung der Thermokraftänderung aufgrund der Ergebnisse an reinen Filmen

Bei der Beschreibung der Thermokraftänderung muß sowohl die Änderung der Diffusionsthermokraft als auch die Änderung der Phonon-
-Drag-Thermokraft berücksichtigt werden. Daher kann man die Ansätze aus der Literatur^{19,21,23)}, die für Ni/H₂ und Ni/CO bei 273 K gemacht werden, ebensowenig übernehmen wie die Gleichungen⁴⁹⁾, mit denen die Thermokraft von Legierungen im Phonon-Drag-Bereich untersucht wird, da hierzu die Thermokraft des zulegierten Bestandteils bekannt sein muß. Deswegen wird im folgenden der Einfluß der Belegung auf die beiden Komponenten der Thermokraft einzeln untersucht.

1. Zuerst soll der Einfluß auf die Diffusionsthermokraft betrachtet werden:

Bei der Diskussion in Kap. 7.3.5 zeigte es sich, daß Gl. (37) mit den weitestgesteckten Annahmen die besten Ergebnisse liefern sollte. Da die Belegungsmessungen jedoch nur bei 77 K vorgenommen werden, ist α für belegte Filme unbekannt und Gl. (37) somit unbrauchbar. Wie schon bei der Berechnung der Diffusionsthermokraft für tiefe Temperaturen bietet sich Gl. (33) als Gleichung mit wenig Einschränkungen und mit - über andere Messungen - leicht zugänglichen Parametern an, von denen nur $(U + X)$ unbekannt ist. Als Diffusionsthermokraft $S_D^{F'}$ für einen belegten Film ergibt sich:

$$S_D^{F'} = S_D^O + C \cdot \left(1 + \frac{d}{K' \cdot l_O' \cdot (1 - p')}\right)^{-1} \cdot [U' + X'] \quad (33b)$$

Hierbei muß berücksichtigt werden:

- a) Für S_D^O , die Thermokraft des kompakten Materials gleicher Störstellendichte, wird angenommen, daß sie als Volumengröße durch den Oberflächeneffekt der Adsorption unverändert bleibt. Eine quantitative Behandlung der Änderung von S_D^O scheitert, weil dazu Aussagen über

$$\left[\frac{\partial \ln (\rho_O' - \rho_O)}{\partial \ln E} \right]_{E=E_F}$$

nötig wären; diese Größe ist jedoch nicht bestimmbar. Da die gemessene Änderung des spezifischen Widerstands mit den theoretisch ermittelten Werten der Gl. (53), die ausschließlich den Oberflächeneffekt berücksichtigt, gut übereinstimmt (s. Kap. 8.1.1), sollte die Annahme, daß auch die Thermokraftänderung im wesentlichen durch den Oberflächeneffekt beschreibbar ist, zumindest in brauchbarer Näherung möglich sein (siehe auch Kap. 8.2.3, Absatz 1 b).

b)

$$C = \frac{\pi^2 \cdot k^2 \cdot T}{3 \cdot e \cdot E_F}$$

ändert sich ebenfalls nicht oder nur vernachlässigbar. Zwar versucht Eley²⁵⁾ die Thermokraftänderung bei der Adsorption von Wasserstoff an Pd mit einer Verschiebung des Fermineiveaus zu erklären, wobei sich dann auch U und V und damit S_D^O ändern würden, jedoch handelt es sich bei dem Pd/H₂-System um ein Chemisorptionssystem an einem Übergangsmetall, das sich von dem System Cu/CO, das i.a. als ein schwaches Chemisorptions- bzw. starkes Physisorptionssystem bezeichnet wird¹⁾, wesentlich unterscheidet. Der Einfluß des CO auf die elektronische Struktur des Kupferfilms ist sehr gering, die Adsorptionswärme relativ klein, die Desorptionstemperatur niedriger als die der oben genannten Systeme^{131,132)}. Aus demselben Grund können die für die Chemisorptionssysteme Cu/O₂ bzw. Ni/H₂ entwickelten Theorien^{19,22,24)} nicht übernommen werden.

c) für K' gilt in guter Näherung weiterhin Gl. (9c).

d) l_O' · (1 - p') wird Tabelle 17 entnommen.

e) $U' + X'$ wird, wie in 7.3.3.3, dem Kurvenverlauf der Meßwerte angepaßt.

2. Der Einfluß auf die Phonon-Drag-Komponente wird durch Modifizierung von Gl. (43) beschrieben, die die Phonon-Drag-Thermokraft des belegten Films $S_g^{F'}$ dann so wiedergibt:

$$S_g^{F'} = S_g^O - S_g^O \left(1 + \frac{d}{K' \cdot \lambda_{O'}'} \right)^{-1} \quad (43a)$$

λ_0' ist die mittlere freie Weglänge der Phononen nach der Belegung.

Insgesamt schreibt sich die Thermokraft des belegten Films $S^{F'}$ dann:

$$S^{F'} = S^O + C \cdot \left(1 + \frac{d}{K' \cdot l_0' \cdot (1 - p')}\right)^{-1} [U' + X'] -$$

$$S_g^O \left(1 + \frac{d}{K' \cdot \lambda_0'}\right)^{-1} \quad (54)$$

Um eine Aussage über λ_0' zu erhalten, wird die Änderung von $l_0 \cdot (1 - p)$ untersucht. Man geht davon aus, daß die Verringerung von $l_0 \cdot (1 - p)$ durch die Belegung im wesentlichen auf Veränderungen von l_0 beruht. Dabei zeigt sich für $TA = 90$ K, daß die zusätzlichen Streuzentren eine Reduzierung dieser Größe von $1411 \text{ \AA}$ auf $473 \text{ \AA}$ bewirken. Also ist für den belegten Film die mittlere freie Weglänge der Elektronen l_0' noch immer größer als die mittlere freie Weglänge λ_0 der Phononen im reinen Film ($\lambda_0 = 323 \text{ \AA}$ nach Tabelle 15). Da außerdem schon für Filme mittlerer Dicke die Filmdimensionen größer als λ_0 sind, sollte die Beeinflussung durch die Adsorption minimal sein, ein Wert von $\lambda_0' = 300 \text{ \AA}$ erscheint realistisch. Für die Meßreihe mit $TA = 295$ K verringert sich $l_0 \cdot (1 - p)$ durch die Belegung von $1337 \text{ \AA}$ auf $722 \text{ \AA}$, so daß die mittlere freie Phononenweglänge für reine Filme ($\lambda_0 = 100 \text{ \AA}$) bei Anwendung der oben benutzten Überlegungen unverändert bleiben müßte, also $\lambda_0' = 100 \text{ \AA}$.

Somit kennt man sämtliche Größen bis auf $[U' + X']$ aus Gl. (54). In Abbildung 41 sind die für verschiedene $[U' + X']$ -Werte berechneten Kurven beider Meßreihen zusammen mit den Meßwerten eingezeichnet. In Tabelle 18 werden Abschätzungen der $[U' + X']$ -Werte gemeinsam mit den $[U + X]$ -Werten der reinen Filme aufgeführt.

Für $TA = 90$ K (obere Darstellung in Abb. 41) gelingt es nicht, die Parameter so zu wählen, daß auch die beiden Filme zu $240 \text{ \AA}$

und 723 Å richtig genähert werden. Beschränkt man sich auf die optimale Anpassung des durch Gl. (54) vorgegebenen Graphen an die drei restlichen Meßwerte, so erkennt man, daß die ideale Kurve etwas oberhalb der Linie für $[U' + X'] = 1$ (Kreise) liegen muß.

Bei der im unteren Diagramm gezeichneten Kurvenschar für die Meßreihe der Aufdampftemperatur 295 K gelingt eine bessere Anpassung. Der durch Kreuze charakterisierte Verlauf für $[U' + X'] = 2$ liegt etwas unterhalb der Kurve, die 4 Meßwerte innerhalb der Fehlerbalken richtig beschreiben würde.

Da man mit dieser Methode doch relativ große Abweichungen findet, wird noch eine andere Auswertung versucht, bei der man die Thermokraftänderung ΔS^{CO}

$$\Delta S^{\text{CO}} = S^{\text{F}'} - S^{\text{F}} \quad (55)$$

für jeden Film einzeln aus den Meßwerten bestimmt und mit den errechneten Werten vergleicht. Dazu schreibt man Gl. (55) mit Hilfe von (54) für $S^{\text{F}'}$ und mit (23a), (33), (42) für S^{F} :

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{CO}} = & S^{\text{O}} + C \cdot \left(1 + \frac{d}{K' \cdot l_{\text{O}}' \cdot (1 - p')}\right)^{-1} \cdot [U' + X'] \\ & - S_{\text{g}}^{\text{O}} \left(1 + \frac{d}{K' \cdot \lambda_{\text{O}}'}\right)^{-1} \\ & - \left\{ S_{\text{D}}^{\text{O}} + C \cdot \left(1 + \frac{d}{K' \cdot l_{\text{O}} \cdot (1 - p)}\right)^{-1} \cdot [U + X] \right\} \\ & - S_{\text{g}}^{\text{O}} + S_{\text{g}}^{\text{O}} \left(1 + \frac{d}{K' \cdot \lambda_{\text{O}}}\right)^{-1} \end{aligned} \quad (56)$$

Mit der Vereinfachung $\lambda_{\text{O}} \approx \lambda_{\text{O}}'$:

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{CO}} = & C \cdot \left\{ \left(1 + \frac{d}{K' \cdot l_{\text{O}}' \cdot (1 - p')}\right)^{-1} \cdot [U' + X'] \right. \\ & \left. - \left(1 + \frac{d}{K' \cdot l_{\text{O}} \cdot (1 - p)}\right)^{-1} [U + X] \right\} \end{aligned} \quad (56a)$$

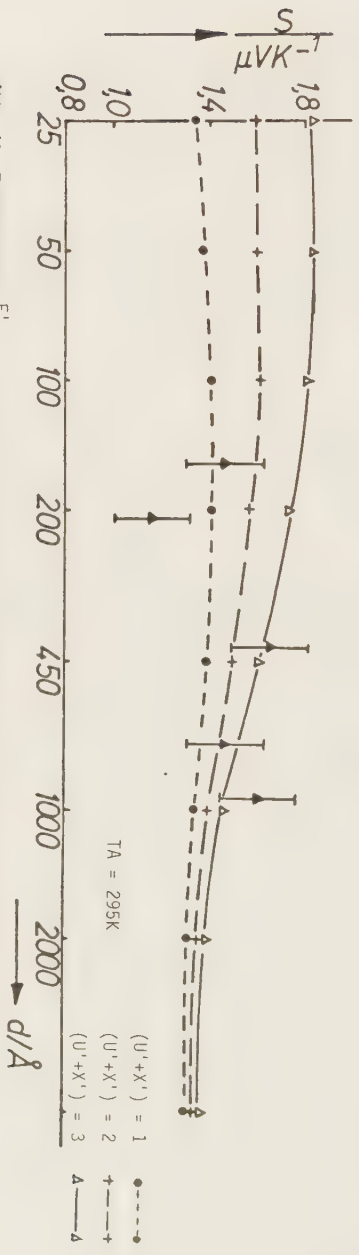
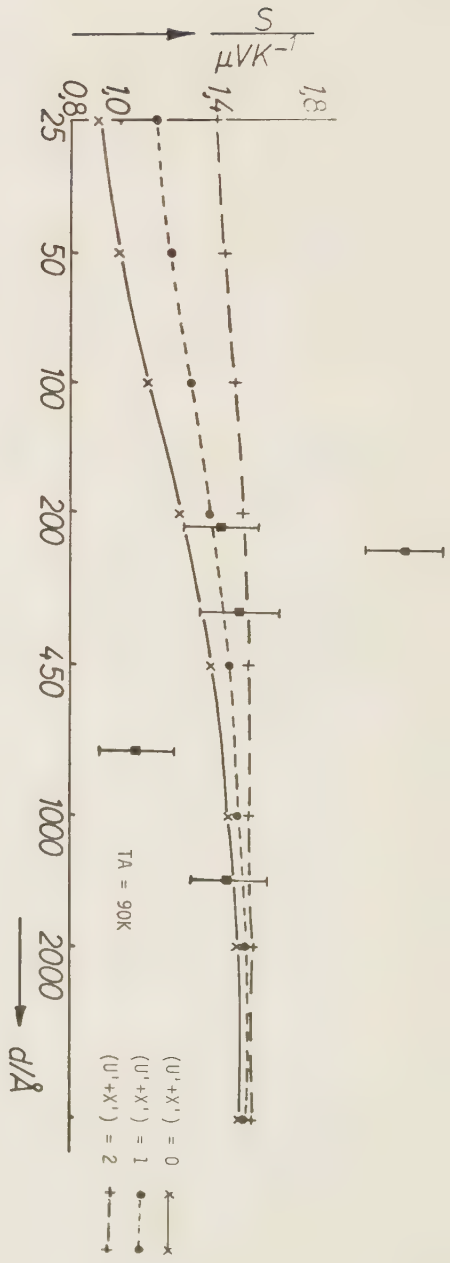


Abb. 41 Thermokraft $S^{F'}$ als Funktion der Schichtdicke gemäß Gl. (54) für verschiedene $(U' + X')$
 $T_M = 77\text{K}$, $T_T = 320\text{K}$

Mit dieser Gleichung ist es möglich, ausschließlich die durch die Adsorption auftretenden Effekte zu beschreiben. Sie hat gegenüber Gl. (54) den Vorteil, daß der theoretisch konstante, aber aufgrund der Filmstruktur doch etwas variierende Wert von S^0 nicht mehr auftaucht.

Damit sind all die Fehler eliminiert, die sich in S^0 summieren und die, wie schon die Auswertung in Kap. 7.3.6.2 zeigte, zu größeren Ungenauigkeiten führen.

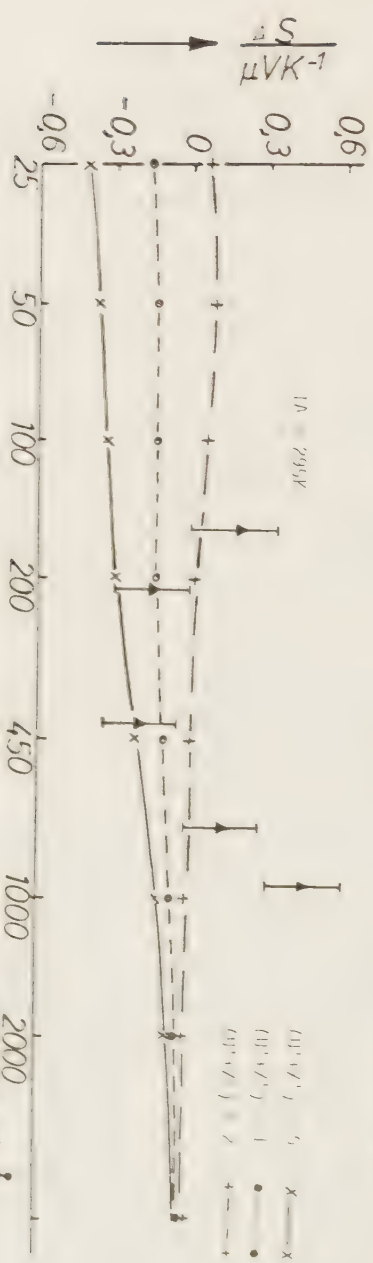
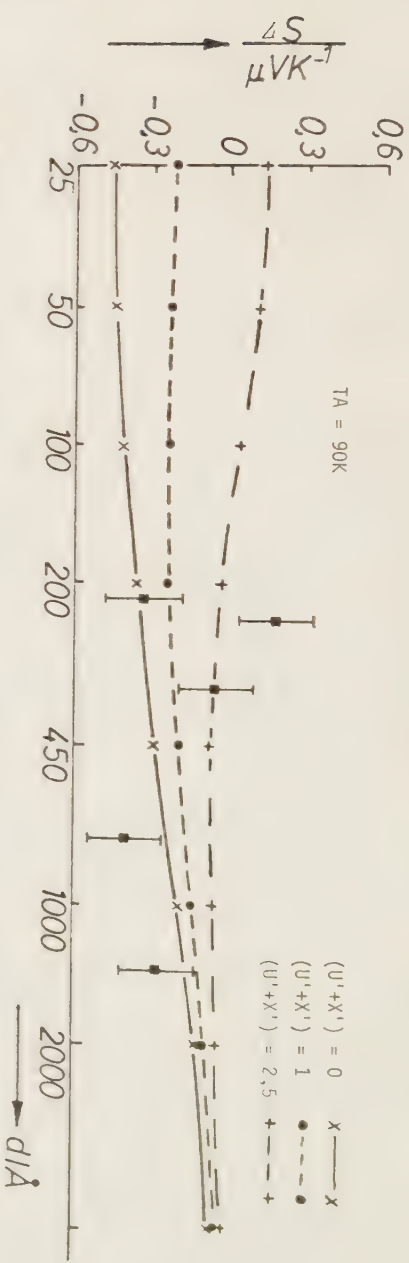
Die Auftragung der gem. (56 a) zu erwartenden Thermokraftänderungen zusammen mit den tatsächlich gefundenen Meßwerten wird in Abbildung 42 vorgenommen. Auch die hieraus gewonnenen $[U' + X']$ -Werte sind in Tabelle 18 aufgeführt. Die Streuung der Meßpunkte ist nicht mehr so groß wie in Abbildung 41; unter Berücksichtigung der vielen Meßgrößen und der mit ihnen verbundenen Fehler ist das Ergebnis zufriedenstellend.

Für die bei 90 K aufgedampften Filme liegt die alle Meßpunkte berücksichtigende beste Kurve etwas über der eng gestrichelten (Abb. 42 oben), d. h. $[U' + X']$ sollte etwa 1,2 - 1,4 betragen.

Bei der Meßreihe im unteren Diagramm ($T_A = 295$ K) erhält man unter Vernachlässigung des dicksten Films die beste Anpassung für eine unter der grob gestrichelten Linie liegende Kurve. Der $[U' + X']$ -Wert hätte also eine Größe von 2,0 - 2,2.

Der Vergleich der Werte aus Tabelle 18 ergibt für die hohe Aufdampf-temperatur eine deutliche Erhöhung, bei niedriger Aufdampf-temperatur fast keine Veränderung gegenüber den Werten des reinen Films. Da X und X' nicht berechenbar sind, ist eine weitergehende Aussage kaum möglich (s. Kap. 8.3.3).

Zur besseren Überprüfung der Gleichungen (54) und (56a) müßten die Belegungsmessungen auf dickere Filme ausgedehnt werden. Ob der hier vorgeschlagene Formalismus richtig ist, müßte außerdem durch Überprüfung der Adsorptionseffekte anderer Physisorptions-systeme untersucht werden. Hierfür findet sich in der Literatur vorerst zu wenig Material.



Tab. 42 Температурная зависимость ΔS при $\lambda = 1$ и $\mu = 1$ для различных значений U' и X' при $T = 79.5$ и 90 K.

Tabelle 18: [U + X] bzw. [U' + X'] reiner und belegter Filme

Aufdampftemperatur TA [K]		90	295
U + X	nach Gl. (33)	1,3	1,5
U' + X'	nach Gl. (54)	1,2 - 1,4	2,2
U' + X'	nach Gl. (56a)	1,2 - 1,4	2,0 - 2,2

8.2.3 Kritische Betrachtung der Ergebnisse der Thermokraftmessung belegter Kupferfilme

Zum besseren Verständnis der Ergebnisse bei den Belegungsmessungen werden im folgenden nochmals alle möglichen Einflüsse der Belegung auf die Thermokraft zusammengefaßt, die man aufgrund der Meßergebnisse an den reinen Filmen und der beobachteten Änderungen bei der Belegung annehmen muß:

1.) Diffusionsthermokraft:

- a) Der zusätzliche Streuprozeß, den die Elektronen an den adsorbierten Molekeln erleiden, verkleinert den Ausdruck $l_0 \cdot (1 - p)$ und damit die gesamte Thermokraft S_D^F .
- b) Wenn man davon ausgeht, daß ein Teil des Temperungseffektes auf der Desorption von Verunreinigungen beruht, so ist zu erwarten, daß die Adsorption einen gegenteiligen Effekt besitzt. Das würde dazu führen, daß sich U und V ändern (siehe z.B. Tabelle 11), wobei jedoch die Summe und damit S_D^O innerhalb der Fehlergrenze gleich bleibt, wie die Untersuchung des Temperungseffektes auf S_D^O mit Hilfe der verschiedenen Theorien zeigt (Kap. 7.3.2 - 7.3.5). U müßte zunehmen, V abnehmen. Genaue Aussagen über X' und X sind leider nicht möglich; die grobe Näherung, daß beide gleich 0 sind⁶¹⁾, führt mit den Werten aus Tabelle 18 zumindest für TA = 295 K zur Bestätigung der eben begründeten Vermutung, daß U bei der CO-Adsorption zunimmt. Dies liefert letztlich, ebenso wie die etwas weiter gefaßte Annahme $X = X'$, eine Vergrößerung von S_D^F .

- c) Da U schichtdickenabhängig ist (s. Abb. 33 und 34) wäre diese in b) erklärte Zunahme von S_D^F ebenfalls schichtdickenabhängig.
- d) Der Temperierungseffekt ist nicht in allen Fällen gleich, da sich die Kristalle offensichtlich auch bei der Herstellung unter nahezu gleichen Bedingungen so unterschiedlich formieren, daß sich Einflüsse auf die elektrischen Transporteigenschaften bemerkbar machen (s. 7.3.1). Kupferfilme besitzen schon bei 273 K die Tendenz, teilweise zu koagulieren. Dies könnte die Ursache der generell schwierigen Reproduzierbarkeit der Kupferfilme im Vergleich mit anderen Metallfilmen (z. B. Fe, Ni) sein. Damit ergibt sich die Möglichkeit, trotz der Angleichung der Struktur der Kristallgitter verschiedene Filme durchs Tempern, durch die Adsorption die Thermokraft unterschiedlich zu ändern. Die Folge sollte eine Erhöhung von U und damit von S_D^F sein, die vom individuellen Ordnungszustand des Films abhängt.

2.) Phonon-Drag-Thermokraft

- a) Die für S_g^O angegebene Näherung lautet^{76,85,130)}

$$S_{g\max}^O = - \frac{C_v}{3 N \cdot |e|} \quad (57)$$

C_v : Wärmekapazität pro Volumeneinheit

N : Leitungselektronendichte.

Hier bietet sich keine Möglichkeit, einen Einfluß der Adsorption auf S_g zu erklären.

Lediglich die in Gl. (29) angegebene Proportionalität

$$S_g \sim \frac{p_{p,e}}{p_{p,e} + p_{p,x}}$$

läßt eine Abnahme der Phonon-Drag-Thermokraft S_g^O erwarten, die jedoch quantitativ nicht zugänglich ist.

- b) Falls sich λ_0 bei der Adsorption ändert, so müßte es kleiner werden, das wiederum bedeutet für S_g^F eine Zunahme.
- c) Die verschiedenen U- und V-Werte für reine und belegte Filme, charakterisieren eine unterschiedliche Verzerrung der Fermifläche. Dies ist die Ursache für einen veränderten Anteil der Umlapp-Prozesse an der Zahl der Phonon-Elektron-Stöße. Da aber die genaue Form der Fermifläche unbekannt ist, ist es nicht möglich festzustellen, ob die durch Adsorption bedingte Verzerrung die Zahl der Umlapp-Prozesse und damit S_g erhöht oder erniedrigt.

3.) Nicht diskutiert werden kann der Peak der Diffusionsthermokrafft^{126,127)} (Kapitel 7.3.2) und das Wechselwirkungsglied⁷⁷⁾ S_w (siehe Kapitel 6.3.2), da über sie noch nicht genügend experimentelle Aussagen vorliegen.

Die Zusammenfassung aller Einflüsse zeigt, daß die Adsorption zwar vielfältig auf die Thermokraft einwirkt, aber daß die Einflüsse gegeneinander gerichtet sind. Zudem besteht für manche durch die Adsorption verursachte Beiträge eine Schichtdickenabhängigkeit; eine Abhängigkeit von der individuellen Filmstruktur ist nicht auszuschließen.

Aufgrund der vielen Vorgänge, die die Thermokraft bei der CO-Adsorption ändern, reichen das intensive Studium der reinen Filme in dieser Arbeit, die Prüfung der in der Literatur vorhandenen Theorien und Meßergebnisse und der Versuch, eigene Deutungsmöglichkeiten zu formulieren, nicht aus, um die Meßergebnisse der belegten Filme exakt zu beschreiben. Dafür müßte eine Vielzahl von Einflüssen quantitativ mit einer nicht zur Verfügung stehenden Meßgenauigkeit untersucht werden.

Die bisher vorliegenden Arbeiten¹⁹⁻²³⁾ zur Thermokraftbestimmung, die strenge Vakuumbedingungen erfüllen, beschränken sich auf systematische Untersuchungen der Thermokraftänderung bei Eistemperatur. Die Thermokraftmessungen am reinen Nickel bei 77 K können quantitativ nicht behandelt werden¹⁹⁾, ebenso wird für die Thermo-

Kraftänderung bei Wasserstoffbelegung im 77 K-Bereich nur ein prinzipieller Verlauf angegeben, wobei das Verhalten bei den einzelnen Schichtdicken sehr schlecht reproduzierbar ist¹⁹⁾. Daher verzichtete man auf weitere Untersuchungen in diesem Meßbereich.

Die Hoffnung, daß Kupfer als einfacheres Metall, das bei den Widerstandsmessungen deutlichere Effekte als Nickel zeigt, für Thermokraftmessungen und deren Interpretation besser geeignet ist, hat sich nicht bestätigt. Die gemessenen Effekte sind im Gegenteil wesentlich kleiner - etwa um den Faktor 10 - und können daher nur mit einem gegenüber früher verbesserten Meßverfahren untersucht werden; eine Deutung gelingt erst mit erweiterten theoretischen Überlegungen. Dies gilt vor allem für die Belegungsmessungen und die Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen 77 K und 90 K.

9 Zusammenfassung

An im UHV aufgedampften Kupferfilmen wurde der spezifische Widerstand, der Widerstandstemperaturkoeffizient und die absolute Thermokraft in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern, der Schichtdicke und der Belegung mit Kohlenmonoxid gemessen.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen konnten mit der F-S-Theorie nicht ausreichend gut beschrieben werden. Die Theorie der Kristallitgrenzenstreuung erlaubte dagegen eine widerspruchsfreie Deutung.

Auch die Untersuchung der Thermokraft ergab Anhaltspunkte, daß die Theorie der Kristallitgrenzenstreuung die Verhältnisse in dünnen Filmen besser beschreibt als die F-S-Theorie.

Die in der vorliegenden Arbeit benutzten Meßmethoden schufen die Möglichkeit, die Auswertung auf vier verschiedene Arten vorzunehmen. Dadurch war ein sehr genauer Vergleich mit von anderen Autoren ermittelten Ergebnissen möglich. Es zeigte sich, daß die von den Autoren vorgeschlagenen Näherungen, bei denen nicht gemessene Größen jeweils durch Annahmen abgeschätzt wurden, experimenteller Prüfung nicht standhalten. Es ist in jedem Fall nötig, alle zur Auswertung nötigen Größen zu messen. Die Thermokraft erwies sich als empfindliche Größe, deren Wert sich z. B. noch ändern kann, wenn die Konstanz des spezifischen Widerstands bereits ein ausgeheiltes Gitter vermuten läßt.

Bei der Auswertung der Thermokraftmessungen findet man, daß das Modell des freien Elektronengases mit den sphärischen Fermiflächen zur Beschreibung nicht ausreicht. Mit Hilfe von in der Literatur angegebenen und einer in dieser Arbeit entwickelten Methode wurden die charakteristischen Größen $U = \left(\frac{\partial \ln I_0}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F}$ und $V = \left(\frac{\partial \ln A}{\partial \ln E} \right)_{E=E_F}$ ermittelt. Dabei ergaben sich zwar je nach der

angewandten Auswertmethode verschiedene Resultate, jedoch keine Abweichungen derart, daß man daraus auf Fehler oder zu grobe Nä-

herungen bei einer der vier Theorien schließen könnte. In jedem Fall erhielt man für U Werte größer als 0,2 bis zu maximal 2,7 je nach Meßbedingung und Theorie, V war stets negativ (von -1,4 bis -4,9). Hiermit wurde untermauert, daß die Fermifläche für Kupfer vorwiegend aus Bereichen konkaver Krümmung besteht, wobei zu den "Hals"-Bereichen auch im Gebiet der "Bäuche" nochmals konkave Zonen kommen müssen, um den stark negativen Wert von V zu erklären.

Für die Diffusionsthermokraft bei tiefen Temperaturen wurde eine Gleichung angegeben, die es erlaubt, mit den Ergebnissen der Eis-temperaturmessungen die Diffusionsthermokraft der Filme bei 77 K bzw. 90 K zu berechnen. So war die Bestimmung der gemessenen Phonon-Drag-Thermokraft und deren Untersuchung möglich. Hierbei erwies sich ein der F-S-Theorie entsprechender Formalismus als brauchbar.

Die Änderungen des spezifischen Widerstands bei der CO-Adsorption ließen sich als Streueffekt an den adsorbierten Molekülen deuten. Der Versuch, die Änderung der Thermokraft ebenso zu erklären, gelang nicht für alle Filme. Es konnte mit Hilfe der Thermokraftmessungen an reinen Filmen verschiedener Struktur und Dicke gezeigt werden, daß die Belegung auf die Größe der Thermokraft in verschiedener Weise einwirken muß und daß die Änderungen im einzelnen quantitativ nicht genau erfaßbar sind.

Für das Studium weiterer Adsorptionssysteme ist es daher von großer Wichtigkeit, zuerst umfangreiche Untersuchungen an reinen Filmen vorzunehmen. Außerdem scheint es sinnvoll, solange nicht neue Meßmethoden zur Verfügung stehen, sich auf den Einfluß der Adsorption auf die Diffusionsthermokraft zu beschränken. Unter solchen Bedingungen ist die Thermokraft als Meßgröße bei Adsorptionsuntersuchungen aufgrund ihrer großen Empfindlichkeit gegenüber Störungen jeder Art gut geeignet.

Literaturverzeichnis

1. G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1970
Chemisorption, An Experimental Approach, Butterworths,
London-Boston 1976
2. H.-G. Kock
Dissertation TU Hannover 1967
3. W. Wiebauer
Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg 1974
4. P. Rudolf
Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg 1976
5. I. G. Murgulescu u. G. Comsa
Proceedings of the Second Colloquium on Thin Films,
466 (1967)
6. D. Dayal
Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg 1976
7. R. Suhrmann, H. Ober u. G. Wedler
Z. phys. Chem. 29, 305 (1961)
8. G.J.H. Dorgelo u. W.H.H. Sachtler
Naturwissenschaften 46, 576 (1959)
9. R. Culver, J. Pritchard u. F.C. Tompkins
Proceedings of the Second International Congress of
Surface Activity, Bd. 2, Butterworths, London 1957
10. F. Bloyaert, L. D'Or u. J. Mignolet
6^e Reunion de la Société de Chimie Physique, 274 (1956)
11. H. Strothenk
Diplomarbeit TU Hannover 1961
12. U. Finzel
Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg 1976
13. P. Lindner
Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg 1970
14. W. Fischer
Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg 1976
15. H. Geiger
Diplomarbeit Universität Erlangen - Nürnberg 1975
16. R.P. Eischens, W.A. Pliskin u. S.A. Francis
J. chem. Physics 22, 1786 (1954)

17. N.N. Kawtaradze u. N.P. Sokolowa
Ber. Akad. Wiss. SSSR 146, 1367 (1962)
18. A.W. Smith u. J.M. Quets
J. Catalysis 4, 163 (1965)
19. H. Reichenberger
Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg 1970
20. K. Eyrich
Zulassungsarbeit Universität Erlangen - Nürnberg 1973
21. H. Reichenberger, G. Wedler, H. Wenzel, P. Wißmann u.
C. Wölfling
Ber. der Bunsenges. 75, 1033 (1971)
22. G. Wedler, H. Reichenberger, H. Wenzel
Z. Naturforschg. 26a, 1452 (1971)
23. G. Wedler, H. Reichenberger, H. Wenzel
Z. Naturforschg. 26a, 1444 (1971)
24. K. Blänsdorf u. G. Lautz
Z. Naturforschg. 17a, 339 (1962)
25. D.D.Eley u. J. Petro
Nature 209, 501 (1969)
26. L. Reimer
Z. Naturforschg. 12a, 524 (1957)
27. K.K. Zhilik
Fiz. Metallov Metallovedenie 21, 346 (1966)
28. K.L. Chopra, S.K. Bahl u. M.R. Randlett
J. Appl. Phys. 39, 1525 (1967)
29. J. Gouault
Journal de Physique 28, 931 (1967)
30. H. Wiebking
Z. Physik 232, 126 (1970)
31. J.B. Thompson u. G.W. Wilson
Thin Solid Films 11, 445 (1972)
32. H. Sugawara, T. Nagano, K. Uozumi u. A. Kinbara
Thin Solid Films 14, 349 (1972)
33. W.F. Leonard u. Ho-Yuan Yu
J. Appl. Phys. 44, 5320 (1973)
34. Ho-Yuan Yu u. W.F. Leonard
Thin Solid Films 20, 383 (1974)
35. A.K. Pal, P. Sen u. A.K. Barua
Thin Solid Films 25, 525 (1975)

36. R.F. Moreland u. R.R. Bourassa
Phys. Rev. 12, 3991 (1975)
37. R. Suri, A.P. Thakoor u. K.L. Chopra
J. Appl. Phys. 46, 2574 (1975)
38. A.P. Thakoor, R. Suri, S.K. Suri u. K.L. Chopra
J. Appl. Phys. 46, 4777 (1975)
39. VVR Narasimha Rao, S. Mohan u. P. Jayarama Reddy
J. Phys. D: Appl. Phys. 9, 89 (1976)
40. W. Wohlleben
Diplomarbeit Universität Erlangen - Nürnberg 1974
41. D. Cismaru, E. Segal u. S. Fatu
Revue Roum. d. Chim. 16, 1683 (1971)
42. F.J. Bröcker
Dissertation TU Hannover 1966
43. W. Wiebauer
Diplomarbeit Universität Erlangen - Nürnberg 1971
44. H. Papp
Diplomarbeit Universität Erlangen - Nürnberg 1969
45. W. Heinrich
Private Mitteilung
46. H. Fischer
Angew. Chemie 42, 1025 (1928)
47. H. Fischer
Mikrochemie 8, 319 (1930)
48. H. Fischer
Angew. Chemie 50, 919 (1937)
49. R.D. Barnard
Thermoelectricity in Metals and Alloys,
Taylor & Francis Ltd., London 1971
50. Bronstein-Semendjajew
Staatl. Verlag für Technisch-Theoretische Literatur,
Moskau 1956
51. Berechnung entweder mit eigenem Programm am Rechenzentrum
der Universität Erlangen - Nürnberg oder mit intern
programmiertem Taschenrechner der Fa. Texas Instruments,
Typ SR-51A
52. Landolt-Börnstein
Zahlenwerte u. Funktionen, Springer Verlag, Berlin 1959

53. Fa. Burster, Präzisionsmeßtechnik
Angaben über Thermospannungen verschiedener Thermopaare
54. J.W. Christian, J.P. Jan, W. B. Pearson u. I.M. Templeton
Proc. R. Soc. A 245, 213 (1958)
55. N.E. Cusack, P.W. Kendall
Proc. phys. Soc. 72, 898 (1958)
56. D.C. Larson
Physics of Thin Films 6, 137 (1971)
57. K. Fuchs
Proc. Camb. Phil. Soc. 34, 100 (1938)
58. E.H. Sondheimer
Adv. Physics 1, 1 (1952)
59. A.F. Mayadas u. M. Shatzkes
Phys. Rev. B 1, 1382 (1970)
60. P. Wißmann
Habilitationsschrift Universität Erlangen - Nürnberg 1972
61. P. Wißmann in
Springer Tracts in Modern Physics, Bd. 77,
Springer Verlag, Berlin 1975
62. G. Brändli u. P. Cotti
Helv. Phys. Acta 38, 801 (1965)
63. J.M. Ziman
Electrons and Phonons, Clarendon Press, Oxford 1962
64. S.B. Soffer
J. Appl. Phys. 38, 1710 (1967)
65. A.A. Cottey
Thin Solid Films 1, 297 (1968)
66. G. Wedler u. M. Fouad
Z. Phys. Chem. 40, 1 (1964)
67. R. Suhrmann, R. Gerdes u. G. Wedler
Z. Naturforschg. 18a, 1208 (1963)
68. G. Wedler u. P. Wißmann
Z. Naturforschg. 23a, 1544 (1968)
69. P. Wißmann
Thin Solid Films 6, R67 (1970)
70. A. Sommerfeld u. H. Bethe
Elektronentheorie der Metalle, Heidelberg 1967
71. C. Kittel
Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg,
München 1969

72. F. Savornin
Compt. Rend. 248, 2458 (1959)
73. W.F. Leonard u. R.L. Ramey
J. Appl. Phys. 37, 3634 (1966)
74. K.L. Chopra
Thin Film Phenomena, McGraw-Hill Book Company,
New York 1969
75. D.K.C. MacDonald
Thermoelectricity, John Wiley & Sons, New York 1962
76. I.I. Hanna u. E.H. Sondheimer
Proc. R. Soc. A 239, 247 (1957)
77. F. Napoli u. D. Sherrington
J. Phys. F 1, L53 (1971)
78. I. Weinberg
Phys. Rev. 146, 486 (1966)
79. F.J. Blatt, M. Garber u. B.W. Scott
Phys. Rev. 136, A 279 (1964)
80. N. F. Mott u. H. Jones
The Theory of the Properties of Metals and Alloys,
New York 1958
81. W.B. Pearson
Solid State Physics (USSR) 3, 1411 (1961)
82. A.B. Pippard
Phil. Trans. A 250, 325 (1957)
83. B. Segall
Phys. Rev. 125, 109 (1962)
84. D.K.C. Macdonald, W.B. Pearson u. I.M. Templeton
Proc. Roy. Soc. A 248, 107 (1958)
85. M. Bailyn
Phil. Mag. 5, 1059 (1960)
86. M. Bailyn
Phys. Rev. 157, 480 (1967)
87. Handbook of Chemistry and Physics
50th ed., Cleveland, Ohio 1969
88. T.J. Coutts
Thin Solid Films 7, 77 (1971)
89. E. Justi, M. Kohler u. G. Lautz
Z. Naturforschg. 6a, 544 (1951)

90. L. Nordheim u. C.J. Gorter
Physica 2, 383 (1935)
91. W.F. Leonard u. S.F. Lin
J. Appl. Phys. 41, 1868 (1970)
92. F. Savornin
Compt. Rend. 248, 3133 (1959)
93. P. Wißmann
Thin Solid Films 5, 329 (1970)
94. G. Wedler u. R. Chander
in Vorbereitung
95. R.P. Huebener
Phys. Lett. 15, 105 (1965)
96. W. Worobey, P. Lindenfeld u. B. Serin in
Basic Problems in Thin Film Physics, hrsg. von
R. Niedermayer u. H. Mayers, Vandenhoeck & Rupprecht,
Göttingen 1966
97. R.P. Huebener
Phys. Rev. 146, 502 (1966)
98. C.M. Bhandari
Physica 40, 30 (1968)
99. F.J. Blatt u. W.H. Lucke
Phil. Mag. 15, 649 (1967)
100. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., 60, 1016
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1955
101. G. Wedler u. W. Wiebauer
Thin Solid Films 28, 65 (1975)
102. A.K. Pal, P. Sen u. A.K. Barua
Thin Solid Films 25, 525 (1975)
103. G. Wedler, P. Wißmann
Z. Naturforschg. 23a, 1537 (1968)
104. F.W. Reynolds u. G.R. Stilwell
Phys. Rev. 88, 418 (1953)
105. H. Mayer
Physik dünner Schichten, Wissenschaftl. Verlagsge-
sellschaft, Stuttgart 1955
106. R. Nossek
Z. Naturforschg. 16a, 1162 (1961)
107. N.T. Gladkirch, R. Niedermayer u. K. Spiegel
phys. stat. sol. 15, 181 (1966)

108. J.B. Thompson
Thin Solid Films 18, 77 (1973)
109. R.S. Crisp, W.G. Henry u. P.A. Schroeder
Phil. Mag. 10, 553 (1964)
110. R. Nossek
Zeitschr. f. Phys. 174, 296 (1963)
111. H. Schneck
Dissertation Universität Erlangen - Nürnberg 1976
112. R.K. Angus u. I.D. Dalgliesh
Phys. Lett. 31A, 280 (1970)
113. J.S. Dugdale u. L.D. Firth
Phys. Kondens. Mater 9, 54 (1969)
114. A.V. Gold, D.K.C. MacDonald, W.B. Pearson u. I.M. Templeton
Phil. Mag. 5, 765 (1960)
115. A.P. Thakoor, A. Bhatnagar u. K.L. Chopra
Thin Solid Films 36, 51 (1976)
116. H. Sugawara, T. Nagano u. A. Kinbara
Thin Solid Films 21, 33 (1974)
117. F.J. Blatt
Phys. Rev. 100, 666 (1955)
118. G.W. Wilson u. B.P. Sinha
Thin Solid Films 7, R37 (1971)
119. J.M. Ziman
Advances in Phys. 10, 1 (1961)
120. I. Weinberg
Phys. Rev. 157, 564 (1967)
121. A.M. Guénault
Phil. Mag. 13, 17 (1967)
122. A. Hasegawa u. T. Kasuya
J. Phys. Soc. Japan 25, 141 (1968)
123. T.J. Coutts u. G.G. Matthews
Proc. Phys. Soc. 90, 1175 (1967)
124. J.S. Dugdale u. M. Bailyn
Phys. Rev. 157, 485 (1967)
125. R.P. Huebener
Phys. Rev. 135, A 1281 (1964)
126. P.E. Nielsen u. P.L. Taylor
Phys. Rev. B 10, 4061 (1974)

127. A. Hasegawa
J. Phys. F: Metal Phys. 4, 2164 (1974)
128. F. Savornin, J. Savornin, A. Donnadieu
Comp. Rend. 254, 3348 (1962)
129. D. Cismaru, E. Segal u. S. Fatu
Revue Roum. d. Chim. 15, 161 (1970)
130. D.K.C. MacDonald
Physica 20, 996 (1954)
131. J.C. Tracy
J. Chem. Phys. 56, 2748 (1972)
132. J. Pritchard
ICSS - Boston 1971, veröff. in
J. Vac. Sci. Technol. 1972

Lebenslauf

29.9.1949	geboren als Sohn des Sparkassenangestellten Ernst Wohlleben und seiner Ehefrau Ingeborg geb. Schröter in Königsberg/Bay.
1955 - 1959	Besuch der Volksschule in Erlangen
1959 - 1968	Besuch des Ohmgymnasiums in Erlangen
Juli 1968	Abiturprüfung
November 1968	Immatrikulation an der FAU Erlangen - Nürnberg
November 1970	Diplomvorprüfung in Physik
April 1972	Beginn der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen - Nürnberg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
Mai 1974	Diplomhauptprüfung
Juli 1974	Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation am Institut für Physikalische Chemie II unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990